

APR 4 - 1932

Band 204

Schlussheft von Band 204

Heft 4

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER Mülheim-Ruhr, F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, E. JÄNECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNST-Berlin, I. u. W. NODDACK-Berlin-Charlottenburg, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.—

Porto: Inland Rm. —.60, Ausland Rm. —.80

Ausgegeben am 22. März 1932

Dieses Heft enthält das alphabetische Autoren- und Sachregister für die Bände 202—204. Bibliotheken, die Einbandkosten sparen wollen, werden gut tun, immer 3 Bände mit dem dazugehörigen Register zusammen binden zu lassen.

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufs bei der Redaktion beigelegt

	Seite
ERHARD GRUNER-Dresden: Untersuchungen an Alkali-Aluminiumsilicaten. VI. Die Rolle des Wassers in den Permutiten. (Zum Teil nach Versuchen von E. Hirsch.) Mit 8 Figuren im Text. (15. Januar 1932.)	321
ARTHUR ROSENHEIM und EDGAR ROEHRICH-Berlin: Innerkomplexe Verbindungen des fünfwertigen Niobs und Tantals. (6. Januar 1932.)	342
F. ROSENBLATT-Leipzig: Zur Konstitution der ammoniakalischen Kupfersalzlösungen. Mit 17 Figuren im Text. (8. Dezember 1931.)	351
R. STUMPER-Esch-Belval (Luxemburg): Untersuchungen über Dynamik und Katalyse der thermischen Bicarbonatzersetzung. IV. Mitteilung. Versuche über Katalyse des thermischen $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Zerfalls. Mit 3 Figuren im Text. (21. Dezember 1931.)	365
SVEN HOLGERSSON-Lund: Eine neue Synthese des Kupferaluminats, CuAl_2O_4 (21. Januar 1932.)	378
SVEN HOLGERSSON-Lund: Synthese und röntgenographische Untersuchung von Nickelchromit, NiCr_2O_4 . (21. Januar 1932.)	382
ALFONS KRAUSE, Z. CZAPSKA und J. STOCK-Posen: Über Silberferrite. IV. Mitteilung. Die Bestimmung der Struktur von Eisen(III)hydroxyden mit Hilfe der Silberferritsynthese. 23. Januar 1932.)	385
Register für die Bände 202, 203, 204	395

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- J. HOFFMANN: Über Bestrahlungs- und Eigenfärbungen, sowie Fluoreszenzen verschiedener Gläser. (28. Januar 1932.)
- W. G. BURGERS: Die Kristallstruktur des β -Zirkons. (28. Januar 1932.)
- J. ZAWADZKI: Zur Kenntnis des Systems Calcium-Schwefel-Sauerstoff. (29. Januar 1932.)
- W. M. FISCHER und A. TAURINSCH: Über die Valenzverhältnisse der Halogenide der dritten, vierten und fünften Gruppe des periodischen Systems. (1. Februar 1932.)
- Z. KARAOGLANOW und B. SAGORTSCHEW: Die Reaktion zwischen PbBr_2 und Schwefelionen. (4. Februar 1932.)
- G. ASSARSSON: Untersuchungen über Calciumaluminat. II. Die Kristallisation der Calciumaluminatlösungen bei 40°C . (6. Februar 1932.)
- A. HANTZSCH: Über Säurehydrate und Hydroxoniumsalze. (9. Februar 1932.)
- J. A. HEDVALL und I. BERGSTRAND: Über die Einwirkung von schmelzbaren Reaktionsprodukten oder vorausgebildeten Eutektika auf die Umsetzungsbeträge bei Reaktionen in Pulvergemischen. (10. Februar 1932.)
- G. TAMMANN und K. SEIDEL: Zur Kenntnis der Kohlensäureausbrüche in Bergwerken. (11. Februar 1932.)
- G. TAMMANN und K. L. DREYER: Die Wachstumsformen von Metallkristallen. (11. Februar 1932.)
- H. DÜNWALD und C. WAGNER: Thermodynamische Untersuchungen zum System Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff II. Entgegnungen auf die Bemerkungen von W. Krings. (12. Februar 1932.)
- G. ENDRES: Über die Basizität der seltenen Erden. (12. Februar 1932.)
- J. FIALKOW: Über die Wirkung von Rhodaniden auf Mercurosalze. (14. Februar 1932.)
- C. KRÖGER: Zur heterogenen Katalyse binärer Gasreaktionen. (16. Februar 1932.)
- R. FRICKE und H. SEVERIN: Über die Zersetzungsdrucke kristallisierter Hydroxyde, insbesondere von Aluminium und Beryllium. (16. Februar 1932.)

(Fortsetzung auf Seite 3 des Umschlages)

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 204, Heft 4

März 1932

Untersuchungen an Alkali-Aluminium-Silicaten

VI. Die Rolle des Wassers in den Permutiten

VON ERHARD GRUNER

(Zum Teil nach Versuchen von E. HIRSCH)

Mit 8 Figuren im Text

Durch A. GÜNTHERSCHULZE¹⁾ ist das Verhalten des Permutitwassers beim Basenaustausch näher charakterisiert worden. Das Wasser, das durch die Eingliederung von Hydratationsionen in den Permutit gelangt, ist offenbar in anderer Weise gebunden als das bereits im Permutit vorhandene Wasser, ohne daß sich aber Unterschiede in der Wasserbindung auffinden ließen. Andererseits ist bekannt, daß der Wassergehalt der Permutite, vor allem der Hydratationspermutite, sehr veränderlich ist. Auch hier sind die Bedingungen, bei denen definierte Hydrate im System Permutit-Wasser beständig sind, nicht sichergestellt.

I. Das Verhalten von Permutiten zu verschiedenen Trockenmitteln

Die folgenden Verfahren zur Trocknung von Alkalipermutiten: im Trockenschrank bei 100° ($\pm 1^\circ$), im Exsikkator über Ätzkali, durch Überleiten von trockener Luft bei Zimmertemperatur und mittels des Aceton-Trocknungsverfahrens nach WILLSTÄTTER und KRAUT²⁾ ergeben jeweils die gleichen Wassergehalte der so behandelten Alkalipermutite. Der Alkalipermutit mit 2 Mol Kieselsäure enthält danach genau 2 Mol Wasser, der mit 3 Mol Kieselsäure 4 Mol Wasser.

Beim Aufbewahren über Wasser (in geschlossenem Gefäß bei Zimmertemperatur) ergibt sich ein Wassergehalt, der um genau 1 Mol größer ist als bei den eben genannten, untereinander gleichwertigen Trocknungsverfahren. Die Geschwindigkeit, mit der die über Wasser beständigen Höchsthydrate der Alkalipermutite bis zu dem um 1 Mol niedrigeren Normalhydrat entwässert werden, ist bei Anwendung der

¹⁾ A. GÜNTHERSCHULZE, Z. Elektrochem. **26** (1920), 279.

²⁾ R. WILLSTÄTTER u. H. KRAUT, Ber. **57** (1924), 1082.

verschiedenen Trockenmittel verschieden groß: Der Permutit $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]\text{Na}_2$ nimmt innerhalb 40 Stunden beim Aufbewahren über Wasser 1 Mol Wasser auf: $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]\text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die Entwässerung zum Ausgangspermutit ist beim Erhitzen auf 100° in 5 Stunden beendet; sie beansprucht beim Aufbewahren über Ätzalkalien und beim Trocknen mit Aceton etwa die 6fache Zeit. Beim Aufbewahren an trockener Zimmerluft tritt erst nach etwa 100 Stunden Gewichtskonstanz ein. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Entwässerung des Permutits $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]\text{Na}_2 \cdot \text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]\text{Na}_2 \cdot \text{H}_4\text{SiO}_4$. P_2O_5 entwässert alle Permutite bis auf etwa 0,3 Mol H_2O .

Tabelle 1 zeigt die Wirkung verschiedener Trockenmittel auf Hydratationspermutite.

Tabelle 1.

Wirkungsweise verschiedener Trockenmittel auf Hydratationspermutite

I. Permutite mit dem Silicatrest $\text{R}^{\text{II}}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \dots$

II. Permutite mit dem Silicatrest $\text{R}^{\text{II}}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \dots$

Permutit- rest	Kation des Permutites	Wassergehalt nach
I.	Mn^{++} Fe^{++} Co^{++} Ni^{++} Pb^{++} Ca^{++} Cd^{++} Cu^{++}	a) Aufbewahren über Wasser 9 Mol H_2O b) Trocknen bei 100° 4 „ c) Trocknen an trockener Luft (20°) . . . 4 „ d) Trocknen über Ätzkali 4 „ e) Trocknen mit Aceton 4 „ f) Trocknen über P_2O_5 0,33 „ a) $7\text{H}_2\text{O}$; b)—e) $4\text{H}_2\text{O}$; f) $0,33\text{H}_2\text{O}$
II.	Mn^{++} Fe^{++} Pb^{++} Co^{++} Cd^{++} Ca^{++} Cu^{++}	a) 11 Mol H_2O b)—c) 6 Mol H_2O f) 0,33 Mol H_2O a) $9\text{H}_2\text{O}$; b)—e) $6\text{H}_2\text{O}$; f) $0,33\text{H}_2\text{O}$

In Übereinstimmung mit den Befunden von A. GÜNTHERSCHULZE entspricht der Wassergehalt der Hydratationspermutite im wasserdampfgesättigten Zustande der Summe aus dem ursprünglichen Wassergehalt der Alkalipermutite (ebenfalls bei Sättigung mit Wasserdampf) und der koordinativ an das eingetauschte Kation gebundenen Wassermenge. Bemerkenswert ist aber, daß beim Behandeln der Hydratationspermutite mit Trockenmitteln (abgesehen von P_2O_5) nur ein Teil des Hydratationswassers wieder entfernt wird. In allen Fällen bleiben 2 Mol des Hydratationswassers zurück, zuzüglich der dem Alkalipermutit nach dem Behandeln mit diesen Trockenmitteln

noch angehörenden Mole Wasser. Danach läßt sich der Wassergehalt von Permutiten auf die folgende Formel bringen:

Ist a der Wassergehalt des zugrunde liegenden Alkalipermutits bei 100° , so enthält dieser im Wasserdampfgesättigten Zustande $a + 1$ Mol Wasser. Ist ferner b die Koordinationszahl (für Wasser) des an Stelle von Na^+ eingetauchten Kations, so ist der Wassergehalt W des Hydratationspermutits im wasserdampfgesättigten Zustande $W = a + 1 + b$. Nach dem Trocknen bei 100° oder einem gleichwertigen Trocknungsverfahren ist deren Wassergehalt $W^{100^\circ} = a + 2$.

Beispiel: Manganopermutit mit 2 Mol Kieselsäure: $W = a + 1 + b = 9$. Davon entstammen 3 Mol Wasser ($= a + 1$) dem zugrunde liegenden Permutit $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}] \text{Na}_2 \dots \text{H}_2\text{O}$, der aber nach dem Trocknen bei 100° nur noch 2 Mol Wasser ($= a$), entsprechend $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}] \text{Na}_2$ enthält. Die übrigen 6 Mol Wasser sind auf den Eintritt des Ions $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$ in den Permutit zurückzuführen. Nach der bis zur Gewichtskonstanz durchgeführten Entwässerung mittels der oben genannten Trocknungsmittel beträgt $W^{100^\circ} = a + 2 = 4$. 5 Mol Wasser haben also den Permutit verlassen. Sie setzen sich zusammen aus 1 Mol Wasser, das dem Unterschied vom wasserdampfgesättigten Zustande und der Trocknung bei 100° entspricht, und 4 Mol Wasser, die dem Hydratationswasser entstammen.

Das ist auch bei Hydratationspermutiten der Fall, deren Kationen eine andere Koordinationszahl als 6 haben. Kupferpermutit mit 2 Mol Kieselsäure: $W = a + 1 + b = 7$; $a + 1$ ist auch hier gleich 3: 4 Mol Hydratationswasser, entsprechend dem Ion $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{++}$ sind in den Permutit eingetreten. $W^{100^\circ} = a + 2 = 4$, das sind 2 Mol Wasser (a) + 2 Mol Hydratationswasser.

Zweifelloos kann man diese Ergebnisse mit dem Verhalten von Salzhydraten vergleichen. Denn Permutite sind nach E. GRUNER¹⁾ Salze einer komplexen Aluminiumkieselsäure $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}] \text{H}_2$. Somit sind die Hydrate des Manganopermutits zu formulieren: Das 9-Hydrat $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}] [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6] \dots \text{H}_2\text{O}$, das 4-Hydrat $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}] [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2]$. Beachtenswert ist, das bisher kein Kation angetroffen worden ist, das sich im Permutit anders verhält, d. h. das nicht in die Hydratstufe $[\text{R}^n(\text{H}_2\text{O})_2]^{++}$ als beständiges Hydrat übergeht, sofern es überhaupt koordinativ gebundenes Wasser in die Permutite einführt. Dihydrate existieren aber bei fast allen Hydratationsionen auch in anderen Salzen, wenngleich dort eine so einheit-

¹⁾ E. GRUNER, Z. anorg. u. allg. Chem. 202 (1931), 337.

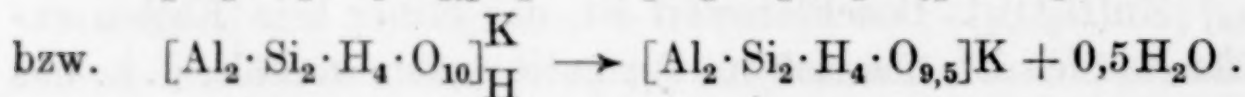
liche Regelung des Abbaues der Hydratstufen nicht zu beobachten ist. Daß das gerade bei Permutiten der Fall ist, wird dann ausschließlich mit ihrem ganz eigenartigen Bau zu erklären sein, der ja auch für gewisse andere Erscheinungen verantwortlich gemacht wird.

Zu den Hydratationspermutiten sind aber auch diejenigen zu rechnen, die durch Basenaustausch aus den sauren Permutiten¹⁾, z. B. $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]_{\text{H}}^{\text{NH}_4}$ entstehen. Nach den oben erwähnten Gesichtspunkten sind bei ihnen z. B. für den entsprechenden Mangano-permutit die Hydrate $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]_{\text{H}}^{0,5[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]} \dots \text{H}_2\text{O}$ im wasserdampfgesättigten Zustande und $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]_{\text{H}}^{0,5[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2]}$ nach dem Trocknen bei 100° zu erwarten. In der Tat sind diese Permutithydrate auch erhalten worden (oxydische Formulierung: $0,5\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$ bzw. $0,5\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$).

II. Das Verhalten der Permutite beim Erhitzen über 100° (*T*–*x*-Diagramme)

Schon die GÜNTHERSCHULZE'schen Versuche zeigten, daß Alkali-permutite sich bereits wenig über 100° unter Wasserabgabe zersetzen. Die Betrachtung der Temperatur-Zersetzungskurven der Fig. 1 ergibt ein eigenartiges Bild:

Alle Kurven stellen gleichmäßig gekrümmte Linien dar. Die der beiden Permutite $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]\text{Na}_2$ und $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]\text{Ba}$ decken sich von Anfang an. Die Temperaturzersetzungskurven aller Permutite mit mehr als 2 Mol Wasser münden in sie ein, nachdem der Steilabfall vorüber ist. Dieser Steilabfall entspricht also in der Hauptsache der Abgabe des über den Betrag von 2 Mol hinausgehenden Anteiles an Wasser. Das gilt sowohl für Hydratationspermutite als auch für Permutite mit mehr als 2 Mol Kieselsäure und für die sauren Permutite einschließlich der Aluminiumkieselsäure. Bei den letzten beiden bedeutet die Entfernung des über 2 Mol enthaltenen Wassers eine Anhydrierung nach dem Schema



Daß diese Anhydrierung auch durch andere Behandlungsweisen vor sich gehen kann, wird späterhin gezeigt werden.

Besonders lohnend erschien aber die Verfolgung der Ammoniakabgabe aus dem Ammoniumpermutit mit 2 Mol Kieselsäure, weil

¹⁾ E. GRUNER, l. c.

F. SINGER¹⁾ der Vermutung Ausdruck gab, daß sich beim Erhitzen dieses Ammoniumpermutits Kaolin oder ein dem Kaolin gleichartig zusammengesetztes Silicat bilden müsse. Wenngleich auch F. SINGER den Ammoniumpermutit $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oder $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}](\text{NH}_4)_2$ im Auge hatte, der aber, wie E. GRUNER²⁾ beschrieb, nicht darstellbar ist, so werden doch diese SINGER'schen Vermutungen auch auf den Permutit $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]_{\text{H}}^{\text{NH}_4}$ zutreffen können, denn auch in ihm verhält sich Al_2O_3 :

$\text{SiO}_2 = 1:2$.

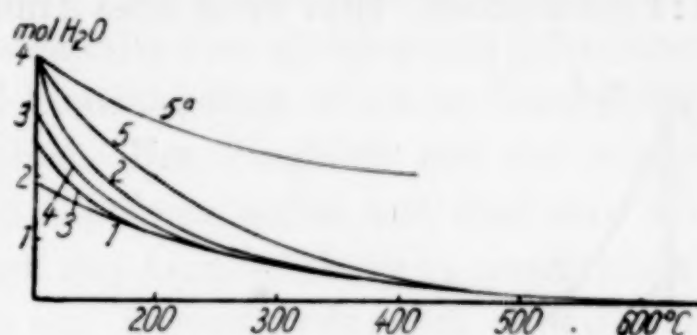
Die Wasserabgabe des Permutits $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]_{\text{H}}^{\text{NH}_4}$ setzt bereits kurz oberhalb 100° ein, und bevor die Ammoniakabgabe (bei etwa 150°)

beginnt, sind bereits 1,5 Mol Wasser entfernt worden. Bei weiterer Temperatursteigerung entweichen Wasser und Ammoniak gleichzeitig, und zwar, wenigstens anfänglich, im Molverhältnis 1:1, wie es die folgende Übersicht zeigt. Zieht man von den bei den jeweiligen Temperaturen (t) abgegebenen Wassermengen (W) 1,5 Mol ab, so erhält man diejenige Wassermenge ($W - 1,5$), die zusammen mit dem Ammoniak (A) den Permutit verläßt (Angaben in Mol):

t°	A	W	$(W - 1,5)$	t°	A	W	$(W - 1,5)$
160	0,2	1,6	0,1	300	0,8	2,3	0,8
200	0,4	1,9	0,4	350	0,9	2,5	1,0
250	0,6	2,1	0,6	400	0,9	2,6	1,1

Das gleichzeitige Entweichen von Wasser und Ammoniak im Molverhältnis 1:1 ist danach bis zu etwa 350° zu beobachten, d. h. in einem Temperaturintervall von 200° . Von da ab entweicht in steigendem Maße mehr Wasser als Ammoniak, bis das letztere bei etwa 500° vollkommen vom Permutit abgegeben worden ist. Die weitere Entwässerung des Permutitrestes ist bei etwa 600° vollständig.

Kurve 2 (Fig. 2) zeigt aber, daß die Einmündung der Temperaturzersetzungskurve des Permutits $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]_{\text{H}}^{\text{NH}_4}$ in die der



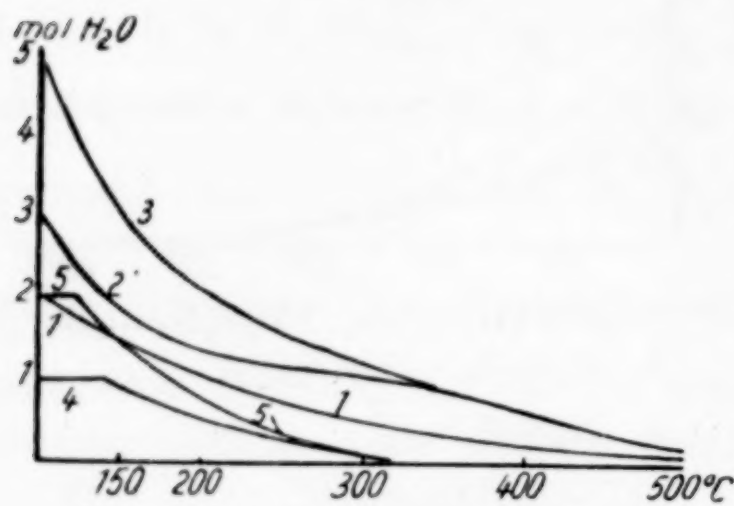
1. $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{10}]\text{Na}_2$, $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{10}]\text{Ba}$
2. $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{10}][\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2]$
3. $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{10}]_{\text{H}}^{\text{K}}$
4. $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{10}]\text{H}_2$
5. $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{10}]\text{Na}_2 \cdot \text{H}_4\text{SiO}_4$
- 5a. H_4SiO_4 aus 5

Fig. 1

¹⁾ F. SINGER, Dissertation Berlin 1910.

²⁾ E. GRUNER, l. c.

normalen Permutite (Kurve 1, Fig. 2) so lange verzögert wird, als noch Ammoniak in ihm enthalten ist: Das Wasser wird vom Ammoniumpermutit zeitweise stärker zurückgehalten als von anderen Permutiten. Das fällt in der Hauptsache mit dem Zersetzungstadium zusammen, in dem Wasser und Ammoniak im Molverhältnis 1:1 entweichen. Erst wenn alles Ammoniak vom Permutit abgegeben



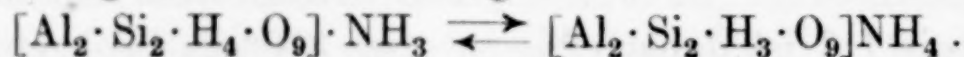
1. $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}] \text{Na}_2$
2. $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}] \text{H}^{\text{NH}_4}$
3. $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}] \text{H}^{\text{NH}_4} \dots \text{NH}_4 \text{H}_3 \text{SiO}_4$
4. NH_3 aus 2
5. NH_3 aus 3

Fig. 2

worden ist, sucht die Temperaturzersetzungskurve in die der normalen Permutite einzumünden.

Es wird keinem Zweifel unterliegen, daß das im Permutit enthaltene Ammoniak diese Verzögerungen veranlaßt. Da der Wasserverlust 1,5 Mol beträgt, bevor Ammoniak abgegeben wird, so wird sich zu irgendeinem Zeitpunkte einmal das ammoniakhaltige Anhydrid $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_9] \cdot \text{NH}_3$ bilden müssen (vgl. Abschnitt V). Da aber, wie

später gezeigt werden wird, alle Vorgänge bei der Entwässerung und beim Ammoniakausbau aus Permutiten sehr leicht reversibel sind, wird das immerhin ziemlich fest gebundene Ammoniak bestrebt sein, das noch im Permutit befindliche Wasser nicht frei zu geben, sondern es im Augenblicke seiner Abspaltung aus dem Anionenteil dazu zu verwenden, um sich selbst wieder als Ammoniumion in den Permutit fester eingliedern zu können, d. h. nach der schematischen Gleichgewichtsformulierung



Wenn weiter gesteigerte Temperatur einen Teil des Ammoniaks aus dem Permutit auszubauen sucht, wird ein Teil des solcherart festgehaltenen Wassers ebenfalls frei werden: Wasser und Ammoniak verlassen den Permutit im Molverhältnis 1:1. Das wird so lange gehen können, bis der Wasserdampfdruck des Permutitrestes so groß geworden ist, daß die Bindungskräfte des Ammoniaks nicht mehr genügen, um das Gleichgewicht im obigen Sinne herzustellen. Von da an wird wieder mehr Wasser den Permutit verlassen als Ammoniak.

Es ist dies von etwa 350° an der Fall. Die Temperaturzersetzungskurve, die infolge dieser Verzögerungserscheinungen über der des Grundpermutits lag, wird sich langsam dieser letzteren nähern. Sie wird ganz in sie einmünden, wenn alles Ammoniak den Permutit verlassen hat, d. h. oberhalb 500°.

Die Kurve, die den Ammoniakverlust des Ammoniumpermutits angibt (Kurve 4, Fig. 2), stellt ebenfalls eine gleichmäßig gekrümmte Linie dar. Das Ammoniak wird kontinuierlich in einem Temperaturintervall von etwa 400° abgegeben. Der Vergleich mit der Abgabe des Permutitwassers drängt sich dabei von selbst auf, und man wird schon hier sagen können, daß auch das Ammoniak als in „zeolithischer Bindung“ im Permutit enthalten ist. Besonders deutlich wird dies bei der Beschreibung der *p-x*-Isothermen hervorgehen. Zeolithisches Ammoniak ist von W. BILTZ und G. F. HÜTTIG¹⁾ bei den Ammoniakaten von Magnesiumhalogeniden beobachtet und beschrieben worden.

In ganz ähnlicher Weise lassen sich die Verhältnisse bei der thermischen Zersetzung des Ammoniumpermutits $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]_{\text{H}}^{\text{NH}_4} \dots \text{NH}_4\text{H}_3\text{SiO}_4$ betrachten. Bei ihm beginnt die Ammoniakabgabe etwas früher als beim Permutit $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]_{\text{H}}^{\text{NH}_4}$ (120° gegenüber 150°), doch ist das Ende der Ammoniakabgabe wie dort erst bei etwa 450° erreicht. Vorher haben etwa 0,8 Mol Wasser den Permutit verlassen. Bei der nun folgenden gemeinsamen Ammoniak- und Wasserabgabe wird im Temperaturgebiet zwischen 120 und etwa 200° stets sehr viel mehr Wasser als Ammoniak abgegeben (vgl. die Übersicht beim Ammoniumpermutit $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]_{\text{H}}^{\text{NH}_4}$ und die Kurven der Fig. 2):

t°	A	W	(W - 0,8)	t°	A	W	(W - 0,8)
120	0,0	0,8	—	180	1,10	2,8	2,0
130	0,33	1,2	0,4	190	1,30	3,1	2,3
140	0,60	1,6	0,8	200	1,40	3,4	2,6
150	0,80	2,0	1,2	220	1,50	3,6	2,8
160	0,90	2,4	1,6	250	1,70	4,0	3,2
170	1,05	2,6	1,8				

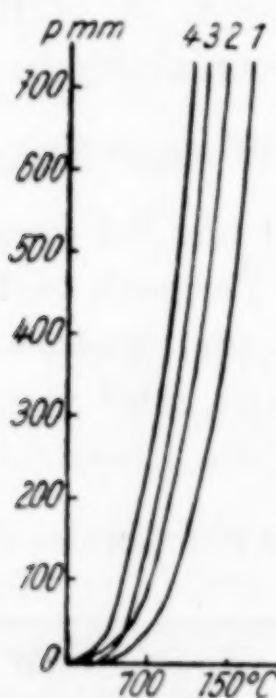
Es ergibt sich außerdem, daß die Ammoniakabgabe hier viel rascher erfolgt als dort. Zweifellos muß man diese Beobachtung mit der allem Anschein nach leichteren Zersetzlichkeit der Ammoniak-Kieselhydrat-Additionsprodukte in Zusammenhang bringen.

¹⁾ W. BILTZ u. G. F. HÜTTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. 119 (1921), 115.

Zwischen 250 und 300° nähert sich die Zersetzungskurve stark der des Ammoniumpermutits $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]_{\text{H}}^{\text{NH}_4}$; d. h. der Ammoniumpermutit $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]_{\text{H}}^{\text{NH}_4} \dots \text{NH}_4\text{H}_3\text{SiO}_4$ ist nach Abgabe seines Kieselhydratwassers und des damit verbundenen Ammoniaks bestrebt, in den Ammoniumgrundpermutit überzugehen, der aber seinerseits bereits in der Zersetzung begriffen ist. Die Einmündung in die Zersetzungskurve normaler Permutite wird dementsprechend auch erst erreicht, wenn die Zersetzung des Permutits $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]_{\text{H}}^{\text{NH}_4}$ so weit vorgeschritten ist, wie dies bei dessen Zerfall erläutert worden ist.

III. Dampfdruckmessungen von Permutiten nach der statischen Methode ($p-t$ -Diagramme)

Die Dampfdruckmessungen wurden in einer Versuchsanordnung durchgeführt, die in etwas abgeänderter Form von J. JOHNSTON¹⁾



1. $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{10}]\text{Na}_2$,
 $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{10}]\text{Ba}$
2. $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{10}][\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2]$
3. $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{10}]\text{Na}_2 \dots \text{H}_4\text{SiO}_4$
4. $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{10}]_{\text{H}}^{\text{NH}_4}$

Fig. 3

und in derselben Form wie hier verwendet, von L. SIEG²⁾ beschrieben worden ist. Für ihre Überlassung und für viele freundliche Hilfe bei diesen und den folgenden Versuchen sei Herrn Dr.-Ing. L. SIEG herzlichst gedankt.

Bemerkenswert ist der bei allen untersuchten Permutiten zeitlich schon bald zu hohen Werten ansteigende Druck, wobei die Kurven, nachdem die anfängliche Krümmung vorüber ist, fast geradlinig bis zu Ende verlaufen. Hydratstufen sind also hier nicht zu beobachten (Fig. 3).

Betrachtet man die Dampfdruckkurven in derselben vergleichenden Weise, wie dies bei den Temperaturzersetzungskurven geschehen ist, so ergibt sich ein ganz ähnliches Bild wie dort: Die Dampfdruckkurven der Permutite $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]\text{Na}_2$ und $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]\text{Ba}$ sind identisch. Das bedeutet, daß die Bindungsweise des Wassers in ihnen die gleiche ist und

¹⁾ J. JOHNSTON, Z. phys. Chem. **62** (1908), 335.

²⁾ L. SIEG, Dissertation Dresden 1931.

daß man ihre Dampfdruckkurve als den Grundtypus von Permutitdampfdruckkurven ansehen kann. Verliefen die Temperaturersetzungskurven so, daß man die Wasserabgabe aus dem Kationenteil der Permutite als den zeitlich zuerst bzw. überwiegend stattfindenden Vorgang erkennen mußte, so ist hier dementsprechend der Anstieg der Dampfdruckkurven solcher Permutite steiler als beim Grundpermutit. Beim Ammoniumpermutit muß man jedoch diese Betrachtungen dahin erweitern, daß hier nicht nur abgegebenes Wasser, sondern auch abgespaltenes Ammoniak den Dampfdruck verursacht. Die Dampfdruckkurve des Permutits $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]_{\text{H}}^{\text{NH}_4}$ verläuft daher besonders steil.

IV. Der isotherme Abbau der Permutite ($p-x$ -Isothermen)

Bei der Verfolgung des isothermen Abbaues von Hydraten ist die Arbeitsweise aus vielen Arbeiten von W. BILTZ und von G. F. HÜTTIG bekannt. Die Trennung von Wasserdampf und Ammoniak im Tensimeter wurde so bewirkt, daß aus dem Gasgemisch mittels trockenen Ätzkalis das Wasser entfernt wurde, worauf sich der Druck, hervorgerufen durch das vorhandene Ammoniak, neu einstellte.

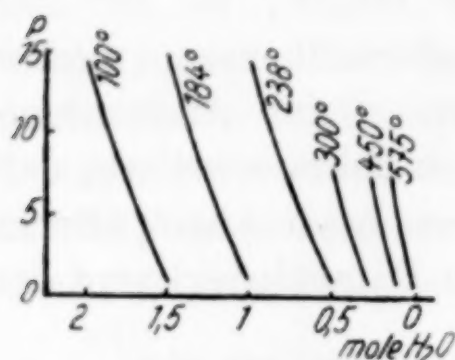
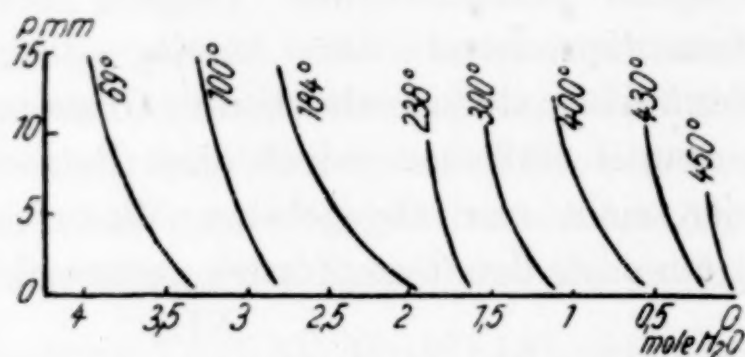
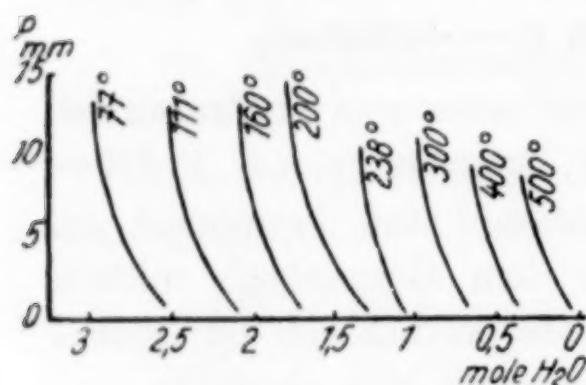
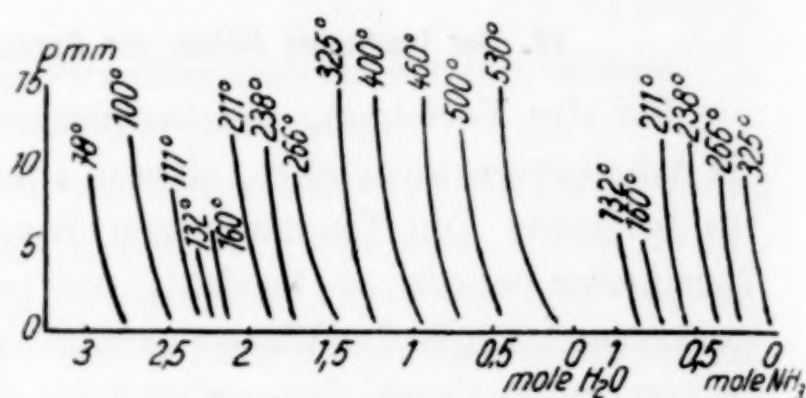
Die Diagramme der Fig. 4—7 zeigen übereinstimmend, daß der isotherme Abbau der Zeolithe in Form eines „zeolithischen Abbaues“ erfolgt. Die jeweiligen Bodenkörper bilden eine lückenlose Reihe von festen Lösungen. Hydratstufen sind in keiner Weise erkennbar.

Im einfachsten Falle, beim Permutit $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]\text{Na}_2$ (Fig. 4), werden alle denkbaren Lösungsverhältnisse zwischen diesem und $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{O}_8]\text{Na}_2$ vorliegen. Selbst bei der Aluminiumkieselsäure $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]\text{H}_2$ beobachtet man zeolithischen Abbau zu $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{O}_7]$, also zu $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (Fig. 5). In derselben Weise verläuft der Abbau des Permutits $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}][\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2]$. Hydratstufen wie $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}][\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})]$ und $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]\text{Ca}$ treten dabei nicht auf (Fig. 6).

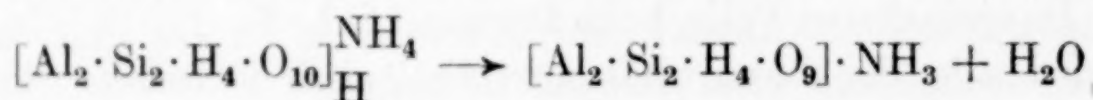
Besondere Erwähnung verdient die Tatsache, daß auch der Abbau von Ammoniak aus dem Permutit $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]_{\text{H}}^{\text{NH}_4}$ in der gleichen Weise verläuft, d. h. daß man zeolithisches Ammoniak in ihm annehmen muß (Fig. 7). Es war hierüber schon bei der Besprechung der $t-x$ -Diagramme berichtet worden.

Der isotherme Abbau von $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]_{\text{H}}^{\text{NH}_4}$ verläuft in nahezu

der gleichen Weise wie dessen thermische Zersetzung: Es wird zunächst nur Wasser abgegeben, ohne daß auch Ammoniak den Permutit verläßt. Da der Ausbau dieses Wassers bereits bei Temperaturen erfolgt (12 mm bei 78°), bei denen das Wasser des Grundpermutits

Fig. 4. $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{10}]\text{Na}_2$ Fig. 6. $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{10}][\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2]$ Fig. 5. $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{10}]\text{H}_2$ Fig. 7. $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{10}]\text{NH}_4$

$[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]\text{Na}_2$ noch nicht austritt (15 mm bei 100°), so muß daraus geschlossen werden, daß es das Wasser ist, das der Reaktion



entstammt. Es ist also auch hier die Anhydridbildung der leichter verlaufende Vorgang. Dieser und der Vorgang der Abspaltung des Ammoniaks



geht also nicht zeitlich getrennt vor sich. Denn die Wasserabgabe beträgt erst 0,6 Mol, bevor die Ammoniakabgabe beginnt. Die nun folgende gleichzeitige Abgabe von Wasser und Ammoniak geschieht auch hier im Molverhältnis 1:1. Das bestätigt die bei der thermischen Zersetzung des Ammoniumpermutits ausgesprochene Annahme, daß Ammoniak und Wasser im Permutit in gewissen Gleichgewichtsbeziehungen stehen. Damit im Zusammenhange steht die auffallend leichte Reversibilität aller Abbauvorgänge: Sowohl Wasser als auch Ammoniak werden leicht und vollständig wieder vom Abbauprodukt

aufgenommen. Das Aufbauprodukt hat dieselben Eigenschaften wie der ursprüngliche Ammoniumpermutit.

V. Das Verhalten von Permutiten zu flüssigem Ammoniak

Als ein vorzügliches Mittel, Unterschiede in der Bindungsart des Wassers in anorganischen Verbindungen zu ermitteln, hat sich eine Behandlung mit flüssigem Ammoniak erwiesen, wie sie von W. BILTZ und E. RAHLFS und von W. BILTZ und G. A. LEHRER bei der Untersuchung von Fluoriden¹⁾ von Kieselhydraten²⁾ und von Tonerdehydraten³⁾ mit großem Erfolge verwendet worden ist. Die Hoffnung, daß auch die Permutite sich in einer Weise bei der Behandlung mit flüssigem Ammoniak verhalten würden, die unterschiedlich gebundenes Wasser in ihnen erkennen ließe, wurde in überraschender Weise erfüllt. Für die Überlassung der Apparatur bin ich Herrn Prof. Dr.-Ing. H. MENZEL und Herrn Dipl.-Ing. H. SCHULZ⁴⁾ zu großem Danke verpflichtet.

a) Permutite mit 2 Mol Kieselsäure.

Der Permutit $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]\text{Na}_2$ gibt bei der Behandlung mit flüssigem Ammoniak kein Wasser ab. Er hat aber die Fähigkeit, wie alle Permutite, 1 Mol Ammoniak anzulagern. Dessen Festigkeit der Bindung ist jedoch so gering, daß es schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht wieder abspaltbar ist. Farbe, äußere Beschaffenheit und amorphe Struktur (mittels DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen ermittelt) ändern sich bei der Behandlung mit flüssigem Ammoniak nicht. Auch die Austauschfähigkeit bleibt dieselbe.

Die Fähigkeit aller Permutite, 1 Mol Ammoniak anzulagern, steht offenbar in engem Zusammenhange mit der Existenz eines Höchsthydrats in wasserdampfgesättigter Atmosphäre. Denn auch 1 Mol Wasser des Höchsthydrats $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]\text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist durch Ammoniak ersetzbar (Tabelle 2): $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]\text{Na}_2 \cdot \text{NH}_3$.

Austauschpermutite aus $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]\text{Na}_2$ ohne Hydratationswasser, wie $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]\text{Ag}_2$ und $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]\text{Ba}$ verhalten sich bezüglich der Wasserabgabe und der Ammoniakaufnahme ebenso (Tabelle 2). Bei dem schwach gelblichen Silberpermutit zeigen sich jedoch während der Extraktion Veränderungen, die sich äußerlich durch eine Dunkelbraunfärbung zu erkennen geben. Das Extraktions-

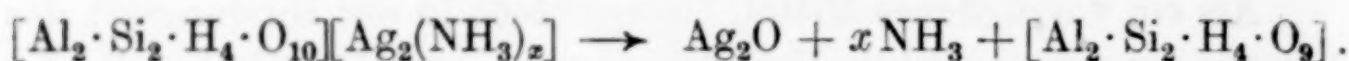
¹⁾ W. BILTZ u. E. RAHLFS, Z. anorg. u. allg. Chem. 166 (1927), 351.

²⁾ W. BILTZ u. E. RAHLFS, Z. anorg. u. allg. Chem. 172 (1928), 273.

³⁾ W. BILTZ u. G. A. LEHRER, Z. anorg. u. allg. Chem. 172 (1928), 292.

⁴⁾ H. SCHULZ, Diplomarbeit Dresden 1930.

produkt zeigt deutlich die Interferenzen von Silberoxyd, obgleich Silberpermutit amorph ist. Das kann nur so gedeutet werden, daß sich bei tiefen Temperaturen Ammoniakate bilden, die eine Sprengung des Permutitverbandes zur Folge haben:



Die zur Extraktion notwendige Zeit ist verhältnismäßig klein. Auch nach 8tägiger Extraktion wurden keine anderen Ergebnisse erhalten. Der stets etwas über den Betrag von 1 Mol Ammoniak hinausgehende Mehrbetrag erklärt sich dadurch, daß mit der Probe auch ein Teil des im Reaktionsgefäß enthaltenen Ammoniaks entnommen und der Analyse zugeführt wird. Der Fehler bleibt aber mit dem Wert von etwa 0,1 Mol NH_3 nahezu konstant.

Tabelle 2

Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Permutite mit 2 Mol Kieselsäure ohne Hydratationswasser

Permutit	Dauer der Behandlung	Gehalt des Reaktionsproduktes	
		NH_3 in Molen	H_2O in Molen
$[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{10}]\text{Na}_2$ (bei 100° getrocknet)	—	—	2
	5 Stunden	1,10	2,00
	24 „	1,18	2,00
	3 Tage	1,10	2,00
$[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{10}]\text{Na}_2 \cdot \cdot \text{H}_2\text{O}$ (über H_2O aufbewahrt)	—	—	3
	10 Stunden	1,05	2,02
	1 Tag	1,14	2,00
	4 Tage	1,06	2,01
$[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{10}]\text{Ag}_2$ (bei 100° getrocknet)	—	—	2
	1 Tag	1,14	2,01
	3 Tage	1,11	2,00
$[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{10}]\text{Ba}$ (bei 100° getrocknet)	—	—	2
	1 Tag	1,10	2,03
	3 Tage	1,13	2,00

Ammoniakatbildung beobachtet man auch bei der Extraktion von Hydratationspermutiten, ohne daß aber hier Spaltung der Permutite eintritt. Es wird das gesamte Hydratationswasser entfernt und durch Ammoniak ersetzt; doch geben die so gebildeten Ammoniakate bereits bei Zimmertemperatur Ammoniak ab. Die sofort nach der Extraktion analysierten Produkte zeigen die Zusammensetzung $\text{R}^{\text{II}}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{NH}_3$ (Tabelle 3). Die Formulierung der Ammoniakate kann analog der der Hydrate erfolgen: z. B. $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}][\text{Mn}(\text{NH}_3)_2] \cdot \cdot \text{NH}_3$. Da die röntgenographische Untersuchung dieser

Ammoniakate keine Interferenzen ergab, hier also keine Spaltung eintritt, muß man annehmen, daß Hydratationspermutite dank ihres Gehaltes an Hydratationswasser schon genügend aufgeweitet sind, um einen Ersatz des Hydratationswassers durch Ammoniak ertragen zu können.

Tabelle 3

Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Hydratationspermutite
mit 2 Mol Kieselsäure

Permutit	Dauer der Behandlung	Gehalt des Reaktionsproduktes	
		NH ₃ in Mol	H ₂ O in Mol
[Al ₂ Si ₂ H ₄ O ₁₀][Ca(H ₂ O) ₂] (bei 100° getrocknet)	—	—	4
	1 Tag 3 Tage	3,05 3,00	2,02 2,02
[Al ₂ Si ₂ H ₄ O ₁₀][Ca(H ₂ O) ₆]·H ₂ O (über Wasser aufbewahrt)	—	—	9
	1 Tag 3 Tage	3,10 3,06	2,00 2,03
[Al ₂ Si ₂ H ₄ O ₁₀][Mn(H ₂ O) ₂] (bei 100° getrocknet)	—	—	4
	3 Tage	3,02	2,06
[Al ₂ Si ₂ H ₄ O ₁₀][Mn(H ₂ O) ₆]·H ₂ O (über Wasser aufbewahrt)	—	—	9
	3 Tage	3,06	2,00
[Al ₂ Si ₂ H ₄ O ₁₀][Ni(H ₂ O) ₂] (bei 100° getrocknet)	—	—	4
	3 Tage	3,07	2,00
[Al ₂ Si ₂ H ₄ O ₁₀][Ni(H ₂ O) ₆]·H ₂ O (über Wasser aufbewahrt)	—	—	9
	3 Tage	3,06	2,00
[Al ₂ Si ₂ H ₄ O ₁₀][Cu(H ₂ O) ₂] (bei 100° getrocknet)	—	—	4
	3 Tage	3,04	2,00
[Al ₂ Si ₂ H ₄ O ₁₀][Cu(H ₂ O) ₄]·H ₂ O (über Wasser aufbewahrt)	—	—	7
	3 Tage	3,10	2,02

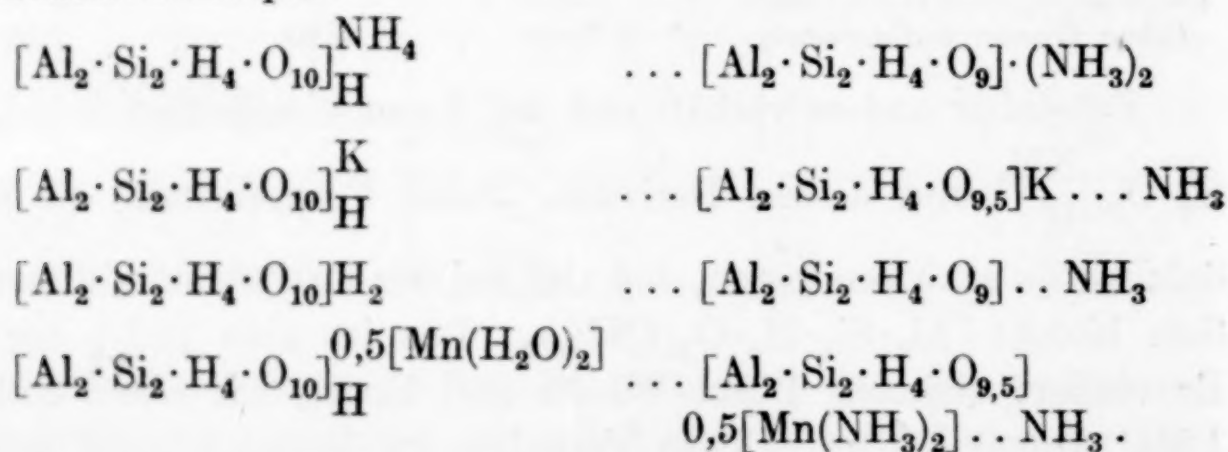
Scheinbar anders verhält sich der Ammoniumpermutit [Al₂·Si₂·H₄·O₁₀]^{NH₄}_H und dessen Derivate. Seine Formulierung als saures Salz würde erwarten lassen, daß sich bei der Extraktion ein normales Salz bildet: [Al₂·Si₂·H₄·O₁₀](NH₄)₂. Das ist aber nicht der Fall. Er verliert vielmehr 1 Mol Wasser und lagert, wie alle Permutite, 1 Mol Ammoniak an. Dieses Verhalten zu deuten ist erst möglich, wenn man es mit dem anderer saurer Permutite vergleichen kann (Tabelle 4). Permutit [Al₂·Si₂·H₄·O₁₀]^K_H nimmt zwar auch 1 Mol Ammoniak auf, gibt aber nur 1/2 Mol Wasser ab. Selbst die Aluminiumkieselsäure [Al₂·Si₂·H₄·O₁₀]H₂ nimmt 1 Mol Ammoniak auf und gibt 1 Mol Wasser ab. Besonders aus dem Verhalten des sauren Kaliumpermutits geht deutlich hervor, daß das aufgenommene Ammoniak

Tabelle 4.
Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf den Ammoniumpermutit
 $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]_{\text{H}}^{\text{NH}_4}$ und dessen Derivate

Permutit	Dauer der Einwirkung	Gehalt des Reaktionsproduktes	
		NH_3 in Mol	H_2O in Mol
$[\text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{H}_4 \text{O}_{10}]_{\text{H}}^{\text{NH}_4}$	—	1	3
	1 Tag	2,05	2,00
	3 Tage	2,03	2,02
$[\text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{H}_4 \text{O}_{10}]_{\text{H}}^{\text{K}}$	—	—	2,5
	3 Tage	1,08	2,04
$[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]_{\text{H}_2}$	—	—	3
	3 Tage	1,08	2,02
$[\text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{H}_4 \text{O}_{10}]_{\text{H}}^{0,5[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2]}$	—	—	3,5
	2 Tage	2,16	2,01
$[\text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{H}_4 \text{O}_{10}]_{\text{H}}^{0,5[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2]}$	—	—	3,5
	3 Tage	2,07	2,00

nicht als Ersatz des abgegebenen Wassers anzusehen ist. Es tritt vielmehr eine Anhydridbildung ein (vgl. Abschnitt II). Das zeigen auch die Versuchsergebnisse der Extraktion von Hydratationspermutiten, die aus dem Permutit $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]_{\text{H}}^{\text{NH}_4}$ durch Basenaustausch entstanden sind, z. B. $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]_{\text{H}}^{0,5[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2]}$ usw.

Danach entstehen aus sauren Permutiten die folgenden teilweise anhydrierten Körper:



Nach Abspaltung des angelagerten Ammoniaks ergibt sich für das Extraktionsprodukt der Aluminiumkieselsäure das Anhydrid $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_9]$ oder $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das damit die gleiche Zusammensetzung wie Kaolin hat. Es ergibt sich aber aus verschiedenen Beobachtungen, daß dieser Körper kein Kaolin ist. Während der letztere deutliche Interferenzen aufweist, ist das Anhydrid der Aluminiumkieselsäure amorph. Der Anhydridcharakter ergibt sich aus

der Fähigkeit aller dieser Körper, wieder Wasser aufzunehmen. Kaolin besitzt diese Fähigkeit nicht. Über die Möglichkeit der Darstellung von Kaolin aus diesem Anhydrid und überhaupt aus Permutiten wird an anderer Stelle noch berichtet werden.

Besondere Erwähnung verdient das Extraktionsprodukt des Ammoniumpermutits. Von den beiden Ammoniakmolekülen, die ihm angegliedert sind, ist eins gemäß dem ganzen Verhalten von Permutiten zu flüssigem Ammoniak leicht wieder abspaltbar. Das andere, das dem Ammoniumion des Permutits entstammte, ist zwar viel fester gebunden, aber nicht mehr so fest, als es ursprünglich im Permutit eingegliedert war (Fig. 8). Während beim Ammoniumpermutit die Ammoniakabgabe erst bei 150° beginnt, beträgt diese beim Extraktionsprodukt bei dieser Temperatur bereits 1,5 Mol. Das Ende der Ammoniakabgabe ist beim Ammoniumpermutit bei etwa 500°, beim Extraktionsprodukt schon bei etwa 350° erreicht. Das bedeutet, daß bezüglich der Bindung des Ammoniums im Per-

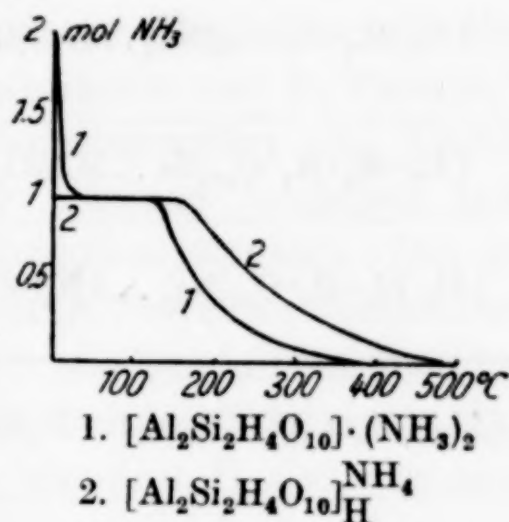


Fig. 8

mutit bei der Extraktion Veränderungen vor sich gegangen sein müssen, die ihren Ausdruck in der Formulierung als $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_9] \cdot (\text{NH}_3)_2$ finden. Die Neigung der Aluminiumkieselsäure, durch den Einfluß des flüssigen Ammoniaks Anhydrid zu bilden, ist also weitaus größer als deren Neigung, Ammoniumpermutit entstehen zu lassen. Die Bindungskräfte im Ammoniumpermutit werden danach weit eher einer Formulierung $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]_{\text{H}}^{\text{H}(\text{NH}_3)}$ als einer Formulierung

$[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]_{\text{H}}^{\text{NH}_4}$ entsprechen.

b) Permutite mit mehr als 2 Mol Kieselsäure.

Völlig anders verhalten sich Alkalipermutite mit mehr als 2 Mol Kieselsäure. E. GRUNER (l. c.) konnte zeigen, daß diese beim Behandeln mit Alkalilaugen im Bombenrohr bei 130° stets so viel Kieselsäure und mit ihr so viel Wasser verlieren, daß ein Grundpermutit $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]\text{Na}_2$ zurückbleibt. Es wurde aus diesem Befunde geschlossen, daß Permutite mit mehr als 2 Mol Kieselsäure feste Lösungen definierter Kieselhydrate im Grundpermutit dar-

stellen. Daß es eben das den Kieselhydraten angehörende Wasser ist, das auch mittels flüssigen Ammoniaks entfernbar ist, wurde dort bereits erwähnt. Auch Permutite mit mehr als 2 Mol Kieselsäure lagern 1 Mol Ammoniak an.

Tabelle 5

Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Permutite mit mehr als 2 Mol Kieselsäure

Permutit	Dauer der Einwirkung	Zusammensetzung des Reaktionsproduktes	
		NH ₃ in Mol	H ₂ O in Mol
[Al ₂ ·Si ₂ ·H ₄ ·O ₁₀]Na ₂ . . H ₄ SiO ₄	—	—	4
	1 Tag 3 Tage	1,08 1,02	2,03 2,10
[Al ₂ ·Si ₂ ·H ₄ ·O ₁₀]Ba . . H ₄ SiO ₄	—	—	4
	3 Tage	1,07	2,00
[Al ₂ ·Si ₂ ·H ₄ ·O ₁₀]Na ₂ . . 2 H ₂ SiO ₃	—	—	4
	1 Tag 3 Tage	1,08 1,11	2,04 2,00
■ [Al ₂ Si ₂ H ₄ O ₁₀][Ca(H ₂ O) ₂] . . H ₄ SiO ₄	—	—	6
	1 Tag 3 Tage	3,06 3,08	2,00 2,04
[Al ₂ Si ₂ H ₄ O ₁₀][Mn(H ₂ O) ₂] . . H ₄ SiO ₄	—	—	6
	3 Tage	3,09	2,02
[Al ₂ Si ₂ H ₄ O ₁₀][Cu(H ₂ O) ₂] . . H ₄ SiO ₄	—	—	6
	3 Tage	3,04	2,00

Die Ergebnisse der Tabelle 5 sind sehr auffällig, haben doch W. BILTZ und E. RAHLFS (l. c.) bei der Extraktion von Kieselhydraten (durch sorgfältige Hydrolyse aus Alkalisilicaten dargestellt) gefunden, daß die Extraktionsprodukte der Zusammensetzung 6 SiO₂·2 H₂O·2 NH₃ entsprechen. Somit sollte man erwarten, daß das im Grundpermutit gelöste Kieselhydrat sich flüssigem Ammoniak gegenüber in der gleichen Weise verhalten müßte. Das ist aber nicht der Fall, und deshalb können auch die Kieselhydrate aus Alkalisilicaten und die in den Permutiten enthaltenen nicht identisch sein.

Andererseits haben W. BILTZ und E. RAHLFS auch Kieselgele untersucht, die durch Gelatinierung angesäuerter Natriumsilicatlösungen entstanden waren. Die Wassermengen, die die Extraktion in ihnen zurückließen, sind stets beträchtlich kleiner als die extrahierter Kieselsäurehydrate.

Die Erfahrungen haben aber gezeigt, daß der Weg, der zur Bildung von Kieselhydraten führt, offenbar beträchtlich lang ist: Er führt über den Zustand monomolekularer Lösungen, durch bestimmte

Reaktionen charakterisiert, zu polymolekularen Lösungen. Je nach den Konzentrationsbedingungen führt die Polymerisation schließlich entweder zu Gelen oder zu Kieselhydraten. Diese letzteren sind die tatsächlichen Endprodukte der Polymerisation. Daß Kieselgele, aus konzentrierten Lösungen hergestellt, ebenfalls als solche Endprodukte anzusehen sind, ist nicht wahrscheinlich, und alle Anzeichen sprechen dafür, daß sie es nicht sind. In ihnen werden also Teile von Kieselsäure sich noch im Entwicklungsstadium befinden. Daß nicht alle Teilchen in Kieselsäurelösungen gleich rasch polymerisieren bzw. altern, ist durch die Molekulargewichtsbestimmungen R. WILLSTÄTTER's und seiner Mitarbeiter¹⁾ erwiesen; vor allem aber geht dies deutlich aus den neuerdings von H. BRINTZINGER und B. TRÖMER²⁾ mitgeteilten Untersuchungen über die Dialysierbarkeit von Kieselsäurelösungen hervor. Mit zunehmender Alterung verringert sich aber bei Kieselhydraten die chemische Reaktionsfähigkeit. Das ist nicht nur bei dem Verhalten der verschiedenen Polymerisationsstufen in wäßriger Lösung zu Ammoniak der Fall³⁾, sondern kommt auch bei weiter gealterten Gelen in ihrem Verhalten bei der Chlorierung (bei Gegenwart von Kohle) zum Ausdruck, wie dies E. GRUNER und J. ELÖD⁴⁾ kürzlich zeigen konnten. Offenbar wird sich diese leichtere Reaktionsfähigkeit auch auf die Möglichkeit der Wasserabspaltung aus Kieselgelen erstrecken: Solche jüngere Alterungsstufen werden ihr Wasser leichter abgeben als weiter gealterte Kieselgele. Diese Annahme erklärt nicht nur das unterschiedliche Verhalten von Kieselgelen und Kieselhydraten zu flüssigem Ammoniak, sie würde auch ein Hinweis dafür sein, in welcher Weise man den Zustand der in den Permutiten gelösten Kieselhydrate zu beurteilen hätte. Da diese ihr ganzes Wasser an flüssiges Ammoniak abgeben, müssen sie sich in einem Zustand befinden, der bezüglich seiner Alterung noch nicht einmal den Kieselgelen gleichkommt, d. h. im Zustand der Lösung, also der größtmöglichen Reaktionsfähigkeit.

Auffällig ist jedoch die Tatsache, daß selbst jahrealte Permutite mit mehr als 2 Mol Kieselsäuren noch genau die gleichen Erscheinungen zeigen. Das würde bedeuten, daß eine Alterung der definierten Kieselsäuren im Lösungszustande mit dem Grundpermutit nicht ein-

¹⁾ R. WILLSTÄTTER, H. KRAUT u. K. LOBINGER, Ber. 61 (1928), 2280.

²⁾ H. BRINTZINGER u. B. TRÖMER, Z. anorg. u. allg. Chem. 181 (1929), 237; 184 (1929), 97.

³⁾ R. SCHWARZ, Ber. 49 (1916), 2358; 52 (1919), 702; 53 (1920), 1, 1509.

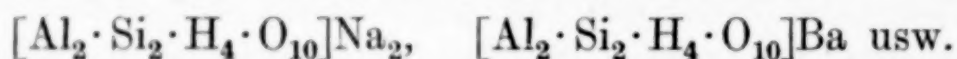
⁴⁾ E. GRUNER u. J. ELÖD, Z. anorg. u. allg. Chem. 195 (1931), 269.

tritt oder wenigstens nicht bis zu einer dem Gelzustande analogen Alterung. Wie weit man diese Stabilisierung des Lösungszustandes in Permutiten mit der in fester Lösung verminderten Molekularbeweglichkeit in Verbindung bringen darf, sei hier nicht erörtert. Es liegen aber Erfahrungen von R. WILLSTÄTTER (l. c.) vor betreffs der Stabilisierung wenig polymerisierter Kieselsäurelösungen. Als Stabilisierungsmittel bewährten sich vor allem Gelatine, Stärke, Glycerin, Mannit, Glycol u. a., einige schon in 0,25%iger Lösung. Es sind dies alles Körper mit beträchtlich hoher Polymerisation, d. h. mit sehr großen Molekülen, und ohne Zweifel sind Permutite ebenfalls zu den hochpolymeren Körpern zu rechnen.

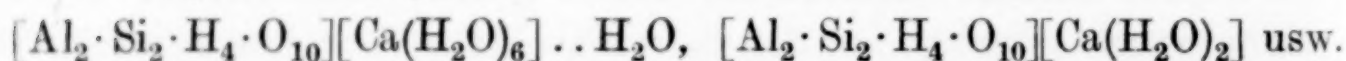
Für die übrigen Permutite mit mehr als 2 Mol Kieselsäure und mit Hydratationswasser gilt dann das gleiche Verhalten: Der Permutit $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}][\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2] \dots \text{H}_4\text{SiO}_4$ ergibt ein Extraktionsprodukt $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}][\text{Ca}(\text{NH}_3)_2] \dots \text{SiO}_2 \dots \text{NH}_3$, wobei das letzte Mol Ammoniak sehr leicht abspaltbar ist (Tabelle 5).

Die bisherigen Ergebnisse der Untersuchungen von Permutiten gestatten es, eine Einteilung der Permutite in die folgenden Gruppen vorzunehmen:

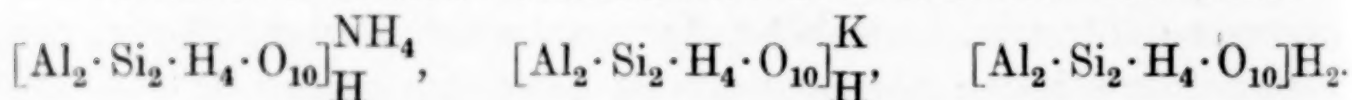
1. Normale Permutite mit 2 Mol Kieselsäure:



2. Hydratationspermutite mit 2 Mol Kieselsäure:

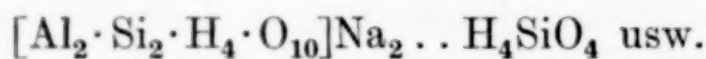


3. Saure Permutite einschließlich der Aluminiumkieselsäure:

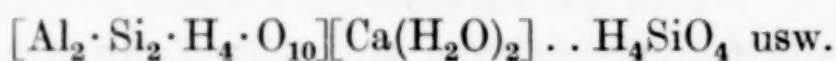


4. Permutite mit mehr als 2 Mol Kieselsäure:

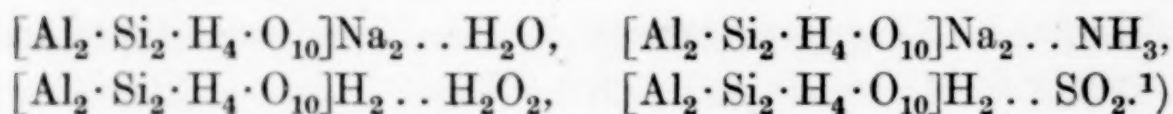
a) Normale Permutite:



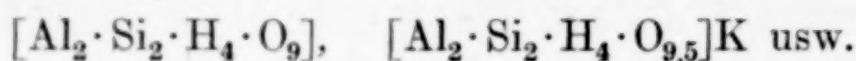
b) Hydratationspermutite:



5. Anlagerungspermutite:

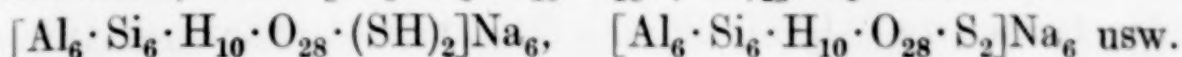


6. Permutitanhydride:



¹⁾ E. GRUNER, l. c.

7. Substitutionspermutite, durch Anionenaustausch entstanden (E. GRUNER¹⁾): Aus $[\text{Al}_6 \cdot \text{Si}_6 \cdot \text{H}_{10} \cdot \text{O}_{28} \cdot (\text{OH})_2] \text{Na}_6$ entstehen



In welchem Maße der Wassergehalt der natürlich vorkommenden Zeolithe Änderungen bei der Extraktion mit flüssigem Ammoniak unterliegt, soll demnächst mitgeteilt werden.

Zusammenfassung

1. Der Wassergehalt der Permutite unterliegt den folgenden Gesetzmäßigkeiten:

a = Wassergehalt eines Alkalipermutits bei 100°.

$a + 1$ = Wassergehalt desselben Alkalipermutits in wasserdampf-gesättigter Atmosphäre. Das beim Basenaustausch in den Permutit gelangende Hydratationsion enthält b Mol Wasser. Der Wassergehalt von Hydratationspermutiten ist dann $a + 1 + b$ im wasserdampf-gesättigten Zustande, $a + 2$ bei 100°. Danach geschieht die Formulierung der Hydratationspermutite $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}] [\text{R}''(\text{H}_2\text{O})_x] \cdot \text{H}_2\text{O}$ im wasserdampf-gesättigten Zustande (x = meist 6, bei Cu 4); $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}] [\text{R}''(\text{H}_2\text{O})_2]$ bei 100°.

2. Zwischen 100 und 700° werden alle Permutite entwässert. Die Entwässerungskurven (t - x -Diagramme) haben die Form gleichmäßig gekrümmter Linien. Die t - x -Diagramme der Permutite $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}] \text{Na}_2$ und $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}] \text{Ba}$ sind identisch und stellen den Grundtypus der Zerfallskurven aller Permutite dar. Diejenigen aller anderen Permutite mit mehr als 2 Mol Wasser suchen in sie einzumünden, sobald sie den Wasserüberschuß (Wasser im Kationenteil, Kieselhydratwasser) abgegeben haben.

3. Bei der thermischen Zersetzung des Ammoniumpermutits $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}] \text{NH}_4$ haben bereits etwa 1,5 Mol Wasser den Permutit verlassen, bevor bei 150° die Ammoniakabgabe beginnt. Von da ab entweichen Wasser und Ammoniak im Molverhältnis 1:1. Gleichzeitig machen sich starke Verzögerungserscheinungen in der Wasserabgabe bemerkbar, wenn man als Maßstab die Entwässerungskurve von $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}] \text{Na}_2$ zugrunde legt. Zur Erklärung dafür werden Gleichgewichtserscheinungen im Sinne von $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_9] \cdot \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_3 \cdot \text{O}_9] \text{NH}_4$ herangezogen, die durch analoge Betrachtungen beim isothermen Abbau dieses Permutits gestützt werden. Das Ende der Ammoniakabgabe ist bei etwa 500° erreicht.

¹⁾ E. GRUNER, Z. anorg. u. allg. Chem. (eben im Druck).

4. Die Dampfdruckkurven von Permutiten (nach der statischen Methode) ergeben anfangs gekrümmte, dann steil aufsteigende Linien. Die der Permutite $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]\text{Na}_2$ und $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]\text{Ba}$ sind wieder identisch. Die der anderen Permutite steigen um so steiler und um so früher an, je leichter das über 2 Mol enthaltene Wasser abgegeben wird.

5. Der isotherme Abbau aller Permutite verläuft „zeolithisch“. Auch das im Ammoniumpermutit enthaltene Ammoniak ist „zeolithisch“ gebunden. Auch hier tritt beim Permutit $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]_{\text{H}}^{\text{NH}_4}$ zunächst Wasser aus, bevor Ammoniak abgegeben wird. Von da ab erfolgt der Ausbau von Wasser und Ammoniak im Molverhältnis 1:1, bis fast alles Ammoniak abgegeben ist. Alle Vorgänge beim isothermen Abbau verlaufen reversibel. Wasser und Ammoniak werden von den Abbauprodukten leicht und vollständig wieder aufgenommen.

6. Auf Grund der Versuchsergebnisse bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Permutite sowie der früheren Erfahrung ergibt sich eine Einteilung der Permutite in 7 Gruppen:

a) Normale Permutite mit 2 Mol Kieselsäure,

$[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]\text{Na}_2$, $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]\text{Ba}$,
enthalten Wasser nur im „Anionenteil“. Mit flüssigem Ammoniak reagieren sie nur unter Aufnahme von 1 Mol Ammoniak, ohne Wasser abzugeben.

b) Hydratationspermutite mit 2 Mol Kieselsäure,

$[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}][\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}][\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2]$ usw.,
geben an flüssiges Ammoniak alles Hydratationswasser ab und nehmen dafür Ammoniak auf.

c) Saure Permutite, einschließlich der Aluminiumkieselsäure,

$[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]_{\text{H}}^{\text{NH}_4}$, $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]_{\text{H}}^{\text{K}}$, $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]\text{H}_2$,
geben an flüssiges Ammoniak soviel Wasser ab, daß nur das Wasser des „Anionenteils“ $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]$ unverändert bleibt. Es entstehen aus ihnen

d) Permutitanhydride:

$[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_9] \cdot \text{NH}_3$, $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{9,5}]\text{K}$, $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_9]$.

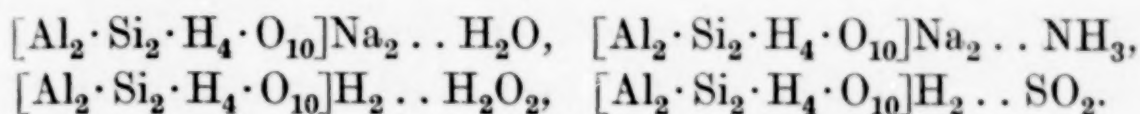
e) Permutite mit mehr als 2 Mol Kieselsäure,

$[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]\text{Na}_2 \cdot \text{H}_4\text{SiO}_4$, $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{SiO}_3$ usw.,
geben an flüssiges Ammoniak das dem angegliederten Kieselhydrat zugehörige Wasser ab: $[\text{Al}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{H}_4 \cdot \text{O}_{10}]\text{Na}_2 \cdot \text{SiO}_2$ usw.

Daraus und aus dem Vergleich mit den von W. BILTZ und E. RAHLFS gefundenen Erscheinungen bei der Extraktion von Kieselhydraten und Kieselgelen muß gefolgert werden, daß die in den Permutiten enthaltenen wasserhaltigen Kieselsäuren in verhältnismäßig niederem Polymerisationsgrad vorliegen.

Die Hydratationsderivate dieser Permutite geben nicht nur ihr Hydratationswasser, das durch Ammoniak ersetzt wird, ab, sondern verlieren auch ihr Kieselhydratwasser.

f) Anlagerungsprodukte an Permutite:



g) Substitutionspermutite, erhalten durch Anionenaustausch aus $[\text{Al}_6 \cdot \text{Si}_6 \cdot \text{H}_{10} \cdot \text{O}_{28} \cdot (\text{OH})_2] \text{Na}_2$: $[\text{Al}_6 \cdot \text{Si}_6 \cdot \text{H}_{10} \cdot \text{O}_{28} \cdot (\text{SH})_2] \text{Na}_2$ usw.

Dresden, *Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Januar 1932.

Innerkomplexe Verbindungen des fünfwertigen Niobs und Tantals

VON ARTHUR ROSENHEIM UND EDGAR ROEHRICH¹⁾

Die Neigung des fünfwertigen Antimons und Arsens, mit Diphenolen und ähnlichen Verbindungen stark innerkomplexe Säuren zu bilden²⁾, gab Veranlassung, ein analoges Verhalten des fünfwertigen Niobs und Tantals in dieser Richtung zu untersuchen. Die Fähigkeit dieser beiden Elemente zur Komplexbildung ist nach den bisherigen Erfahrungen außerordentlich gering. Sieht man von den beständigen Doppelfluoriden und den weniger beständigen Doppelchloriden³⁾ ab, so gehören höchstens die Niobsäureoxalate in diese Verbindungsgruppe. F. Russ⁴⁾ hat durch Einwirkung von Bioxalatlösungen auf frisch gefällte Niobsäure eine Reihe von Verbindungen der allgemeinen Formel $R_3[NbO(C_2O_4)_3] \cdot xH_2O$ dargestellt, die farblos sind, und deren schwache Komplexität schon daraus sich ergibt, daß sie nur bei Gegenwart eines Überschusses von Oxalationen beständig in wäßriger Lösung unter Abscheidung von Nb_2O_5 hydrolysieren.

Stark komplex gebundenes fünfwertiges Niob ist offenbar gelb gefärbt, wie nach der tiefgelben Färbung des homöopolaren $NbCl_5$ wahrscheinlich wird, und sich auch in der intensiven Färbung der Einwirkungsprodukte dieses Chlorids auf organische Stoffe, speziell Phenole, zeigt, die in den letzten Jahren von H. FUNK und K. NIEDERLÄNDER⁵⁾ dargestellt sind. Daß fünfwertiges Niob zur Bildung innerkomplexer Verbindungen mit Diphenolen neigen würde, war nach der Farbenreaktion desselben mit Gerbsäure und Gallussäure, deren intensive Rotfärbung zum qualitativen Nachweis des Elements schon lange angewandt wird, sehr wahrscheinlich.

¹⁾ E. ROEHRICH, „Über die innerkomplexen Verbindungen des fünfwertigen Niobs.“ Dissert., Berlin 1931.

²⁾ Vgl. A. ROSENHEIM u. Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. **200** (1931), 173.

³⁾ R. F. WEINLAND u. L. STORZ, Ber. **39** (1906), 3057; Z. anorg. Chem. **54** (1907), 235.

⁴⁾ F. RUSS, Z. anorg. Chem. **31** (1902), 52.

⁵⁾ H. FUNK u. K. NIEDERLÄNDER, Ber. **61** (1928), 249, 1385; **62** (1929), 1688.

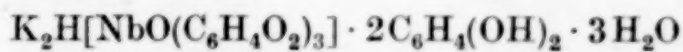
Für die folgenden Versuche stand eine käufliche Niobsäure von Kahlbaum zur Verfügung, die naturgemäß noch starke Beimengungen von TiO_2 und Ta_2O_5 enthielt. Zur Darstellung reinerer Präparate wurde ein Ausgangsprodukt verwendet, das das Wissenschaftliche Laboratorium der Siemens & Halske Akt.-Ges. durch den leider verstorbenen Herrn Dr. FETTKENHEUER zur Verfügung gestellt hatte, das neben TiO_2 noch 1,7% Ta_2O_5 enthielt, sowie für ganz besondere Zwecke geringe Mengen einer besonders reinen Nb_2O_5 derselben Herkunft, die vollständig tantalfrei nur noch 0,03% TiO_2 enthielt.¹⁾

Zur Darstellung der im folgenden beschriebenen Verbindungen wurden jedesmal 2 g Nb_2O_5 im Platintiegel mit Alkalibisulfat aufgeschlossen, dann die Schmelze durch mehrstündiges Kochen mit 2 Liter Wasser hydrolysiert und das abgesaugte und gründlich ausgewaschene frisch gefällte, besonders reaktionsfähige Oxyd verwandt.

1. Brenzcatechinniobate

Wie erwartet wurde, war frisch gefällte Niobsäure in alkalischen Brenzcatechinlösungen in der Siedehitze spielend löslich. Es trat dabei eine tiefgelbe Färbung auf, die, wie oben erwähnt, für die komplexe Bindung des Niobs sprach, und die beim Einengen der Lösung in Rotgelb überging.

Aus einer Lösung von 1 Mol Nb_2O_5 (angewandt 2 g), etwas mehr wie 3 Mol Brenzcatechin (6 g) und 2 Mol KOH (2,5 g), die in der Siedehitze unter Durchleiten von Stickstoff, um die Oxydation des Brenzcatechins zu verhindern, bis zum Auflösen von Nb_2O_5 gekocht war, schieden sich nach dem Einengen reichliche Mengen prismatischer, zu Drusen vereinigter Kristalle von tief gelbroter Farbe ab. Die erhaltene Verbindung wird beim Lösen in Wasser teilweise unter Abspaltung von Nb_2O_5 hydrolysiert, etwas schwächer in absolutem Alkohol, und ist in reinem Aceton vollständig unzersetzt löslich. Die Analyse der Verbindung führte zu der Formel



	Berechnet:	Gefunden:
K	9,92%	9,72, 9,56%
Nb	11,89%	11,69, 12,13%
C	45,77%	46,62, 46,92%

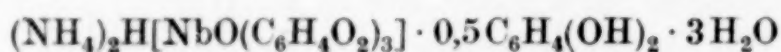
Zu dieser Formulierung des Salzes sei folgendes bemerkt. Das Brenzcatechinniobatanion kann nicht analog dem Brenzcatechin-

¹⁾ Für diese Präparate sind wir der Siemens & Halske Akt.-Ges. zu besonderem Danke verpflichtet.

arsenat- und -antimonatanion $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]^\text{I}$ konstituiert sein, da es mehr als einbasisch fungiert. Da alle aus wäßrigen Lösungen erhaltenen Verbindungen des fünfwertigen Niobs sich von dem dreiwertigen Radikal $[\text{NbO}]'''$ ableiten, muß man dieses auch als Bestandteil des innerkomplexen Brenzcatechinatanions annehmen. Es werden demgemäß die beiden anderen in der Verbindung enthaltenen Brenzcatechinmoleküle als angelagerte angesehen, wenn auch die Anfechtbarkeit einer solchen Annahme, wie in vielen anderen Fällen, offenkundig ist. Bei den gegenwärtig noch herrschenden Strukturanschauungen ist man jedoch zu dieser Annahme genötigt. Gestützt wird sie durch die Zusammensetzung der anderen folgenden Salze. Dagegen spricht jedoch die Tatsache, daß die Verbindung beim Umkristallisieren in ihrer Zusammensetzung unverändert bleibt.

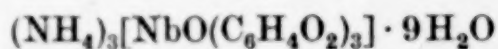
Eine größere Menge wurde aus wasserfreiem Aceton umkristallisiert, wobei sich das Salz wiederum in schönen gelben Kristalldrusen abschied. Die Analyse desselben führte zu denselben Werten wie oben, es wurden nämlich gefunden: K 10,09%, Nb 11,61%, C 46,15%.

Die Versuche, ein analoges Natriumsalz darzustellen, verliefen in bezug auf die Löslichkeit von Nb_2O_5 ebenso wie beim Kaliumsalz, ergaben aber, wie häufig bei den innerkomplexen Natriummetallbrenzcatechinaten, nur einen nicht kristallisierenden Sirup. Ebenso wenig kristallisierte das Einwirkungsprodukt von Ammoniak und Brenzcatechin auf Nb_2O_5 ; dagegen konnte das Ammoniumsalz in schönen, dem Kaliumsalz vollständig gleichen gelben, zu Drusen verwachsenen Prismen erhalten werden, wenn eine konzentrierte Lösung des Natriumsalzes mit der äquivalenten Menge Ammoniumchlorid versetzt wurde. Die Analyse führte hier zu folgenden Werten:



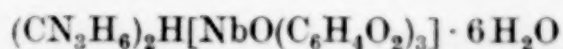
	Berechnet:	Gefunden:
NH_4	6,21%	5,84, 5,31%
Nb	16,13%	15,97, 16,36%
C	43,49%	43,90, 43,21%

Einmal wurde hier ein dreibasisches Ammoniumsalz erhalten, als nämlich zur Darstellung eines Magnesiumsalzes die Lösung des Natriumsalzes mit Magnesiamixtur versetzt wurde, wobei es frei von Mg in kreuzförmig verwachsenen gelben Nadeln auskristallisierte.



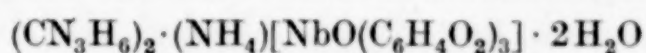
	Berechnet:	Gefunden:
NH_4	8,32%	9,26, 9,27%
Nb	14,10%	14,39, 14,28%
C	33,25%	32,98%

Das Guanidiniumsalz wurde durch doppelte Umsetzung der Natriumsalzlösung mit Guanidiniumchlorid in fast zinnoberroten, auch zu Drusen verwachsenen Prismen erhalten, die im durchfallenden Licht gelb waren.



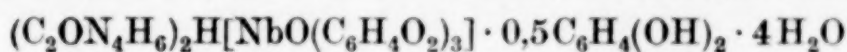
	Berechnet:	Gefunden:
N	12,68 ⁰ / ₀	11,86, 12,29 ⁰ / ₀
Nb	14,11 ⁰ / ₀	13,98, 14,06 ⁰ / ₀
C	36,23 ⁰ / ₀	36,56, 36,60 ⁰ / ₀

Auch hier wurde ein dreibasisches Guanidinium-Ammoniumsalz erhalten, als eine ammoniakalische Lösung des Ammoniumsalzes mit Guanidiniumchlorid umgesetzt wurde. Es kristallisiert in dunkelbraunen, miteinander verwachsenen Kristallnadeln.



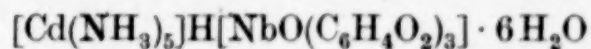
	Berechnet:	Gefunden:
N	16,13 ⁰ / ₀	15,18, 15,38 ⁰ / ₀
Nb	15,39 ⁰ / ₀	15,10, 15,36 ⁰ / ₀
C	39,50 ⁰ / ₀	39,70, 39,86 ⁰ / ₀

Das Dicyandiamidiniumsalz wird erhalten durch Umsetzung der Natriumsalzlösung mit äquivalenten Mengen Dicyandiamidsulfat (4 g). Es kristallisiert auch in rotbraunen Kristalldrusen.



	Berechnet:	Gefunden:
N	14,63 ⁰ / ₀	14,22, 14,17 ⁰ / ₀
Nb	12,24 ⁰ / ₀	12,05, 12,13 ⁰ / ₀
C	39,19 ⁰ / ₀	40,06 ⁰ / ₀

Ein Cadmiumamminsalz erhält man, wenn man eine Lösung des Natriumsalzes mit äquivalenten Mengen CdCl_2 versetzt, dann mit konzentriertem Ammoniak stark ammoniakalisch macht, wobei der zuerst entstandene gelbe Niederschlag vollständig in Lösung geht. Die Verbindung kristallisiert ebenfalls in zu Drusen verwachsenen Nadeln und stimmt annähernd auf die Formel eines Pentammins:

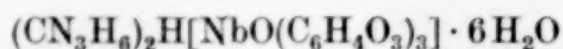


	Berechnet:	Gefunden:
Cd	15,27 ⁰ / ₀	15,42 ⁰ / ₀
Nb	12,71 ⁰ / ₀	12,61, 13,00 ⁰ / ₀
NH ₃	11,55 ⁰ / ₀	10,92, 11,19 ⁰ / ₀
C	29,35 ⁰ / ₀	29,20, 29,82 ⁰ / ₀

Es gelang endlich, ein offenbar analoges Zinkamminsalz kristallisiert zu erhalten, doch waren verschiedenen Darstellungen dieser Verbindung wechselnde Mengen von Ammoniumsalz beigemischt.

Wie zu erwarten war, ist das Brenzcatechin in diesen Verbindungen durch andere Polyphenole ersetzbar, und demgemäß löst sich

die frisch gefällte Nb_2O_5 auch in alkalischen Pyrogallollösungen. Die allgemeine Erfahrung, daß diese Verbindungen eine geringere Kristallisationsfähigkeit besitzen als die Brenzcatechinate, bestätigte sich auch hier, und es wurde in kristallisiertem Zustande nur das Guanidiniumsalz, und zwar in rotbraunen Kristalldrusen erhalten.



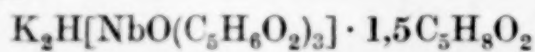
	Berechnet:	Gefunden:
N	11,82%	10,43, 10,99%
Nb	13,16%	13,34, 13,17%
C	33,78%	34,73%

Ganz analog löst sich Nb_2O_5 auch in ammoniakalischen Gallussäurelösungen zu einer tief rotgelben Lösung, welche sicherlich den Stoff enthält, der die oben erwähnte Farbenreaktion bedingt. Aus dieser Lösung läßt sich nur durch Alkohol ein Salz ausfällen, das jedoch so außerordentlich hygroskopisch ist, daß seine Analyse zu einwandfreien Resultaten nicht führte. Es scheint nach den Analysenergebnissen jedoch sicher zu sein, daß die Zusammensetzung der Verbindung der der Brenzcatechinate analog ist; sie enthält wahrscheinlich auf 1 Atom Nb drei Gallussäurereste.

Ebensowenig läßt sich die freie Säure in analysenfähigem Zustand erhalten, trotzdem dieselbe aus der ammoniakalischen Lösung bei vorsichtiger Neutralisation mit Salzsäure oder Schwefelsäure in mikrokristallinischem Zustand ausfällt. Sie ist aber so hygroskopisch, daß sie beim Absaugen schon in eine dunkel gefärbte sirupöse Masse übergeht.

2. Acetylacetonniobate

Erhitzt man das oben beschriebene Kaliumbrenzcatechininniobat in überschüssigem Acetylaceton etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang zum Sieden, so erhält man eine fast schwarzrote Lösung, die, von einem Rückstand abfiltriert und mit Äther versetzt, einen Niederschlag schöner rotbrauner, in der Durchsicht roter Kristalltafeln ergibt. Die schnell abgesaugte Verbindung ist ziemlich hygroskopisch und gibt dabei Acetylaceton ab. Die Analyse des mehrfach dargestellten Produkts führte zu der Formel



	Berechnet:	Gefunden:
K	12,30%	12,80, 12,47%
Nb	14,75%	14,70, 14,71%
C	42,59%	42,63, 42,36%

In ganz entsprechender Weise erhält man aus dem Guanidiniumbrenzcatechininniobat das Acetylacetonat in mikrokristallinen rotgelben Kristalltafeln, die, ebenfalls stark hygroskopisch,

schnell analysiert werden müssen. Die Analyse führte hier zu einem einbasischen Salze der Zusammensetzung

$$(\text{CN}_3\text{H}_6)\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2)_3]$$

	Berechnet:	Gefunden:
N	8,98%	8,83%
Nb	20,00%	20,63, 20,60%
C	41,07%	39,42%

Diese innerkomplexen Acetylacetonate erhält man nicht direkt durch Einwirkung von Acetylaceton auf alkalische Niobsäuresuspensionen, da sie offenbar zu schwach komplex sind, als daß bei dieser Reaktion in wäßriger Lösung die Neigung der Niobsäure zur Hydrolyse überwunden werden könnte.

3. Brenzcatechintantalate

Die außerordentliche Beständigkeit der Brenzcatechinniobate ließ darauf schließen, daß das fünfwertige Tantal, von dem, wie schon erwähnt, innerkomplexe Verbindungen bisher noch nicht bekannt sind, möglicherweise analoge Brenzcatechinate bilden würde; tatsächlich zeigten die folgenden Ergebnisse, daß dies der Fall ist. Als Ausgangsprodukt für die folgenden Versuche wurde Kaliumtantalfuorid K_2TaF_7 verwendet, das uns in großer Reinheit von der Siemens & Halske Akt.-Ges. zur Verfügung gestellt wurde.

Eine wäßrige Lösung von 1 Mol K_2TaF_7 (angewandt 4,3 g) wurde mit mehr als 3 Mol Brenzcatechin und 7 Mol KOH (4,3 g), wie oben beschrieben, unter Durchleiten von Stickstoff gekocht. Dabei ging nicht wie bei den entsprechenden Versuchen mit Nb_2O_5 die gesamte Tantalsäure in Lösung, ein Zeichen für die geringere Beständigkeit des entstehenden Komplexes. Aus der nach dem Filtrieren und Einengen erhaltenen rotgelben Lösung kristallisierte eine reichliche Menge schöner graugrün gefärbter Kristalldrusen aus. Die Verbindung ist unter Zersetzung in heißem Wasser löslich, ohne Zersetzung in absolutem Alkohol und Aceton. Die Analyse führte zu der Formel:

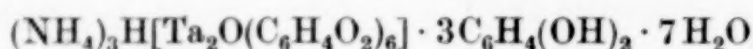
$$\text{K}_3\text{H}[\text{Ta}_2\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_6] \cdot 3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$$

	Berechnet:	Gefunden:
K	7,07%	6,66, 6,61%
Ta	21,93%	21,70, 21,82%
C	39,16%	39,57, 39,92%

Die Formel dieses Salzes unterscheidet sich vor allem in bezug auf die Basizität, d. h. auf den Kaliumgehalt, von der des entsprechenden Niobats, während man bei der nahen Verwandtschaft beider Elemente eine vollständige Analogie in der Zusammensetzung

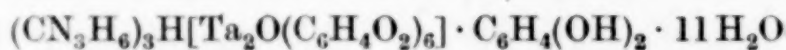
hätte erwarten müssen. Die Abweichungen in den Analysenwerten gestatten aber nicht, eine der Niobverbindungen analoge Formel anzunehmen, da für diese, nämlich $\text{K}_2\text{H}[\text{TaO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, sich die folgenden Werte ergeben würden: K 8,92%, Ta 20,76%, C 41,17%, die von denen des mehrfach erhaltenen Produktes auch außerhalb der Fehlergrenze abweichen.

Das Ammoniumsalz wurde in derselben Weise wie das Kaliumsalz, jedoch aus stark ammoniakalischer Lösung in drusenförmigen Kristallen erhalten. Bei seiner Darstellung war die Abscheidung hydrolysierter Tantalsäure stärker als bei dem Kaliumsalz. Die Analyse stimmte auf die Formel



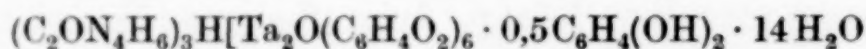
	Berechnet:	Gefunden:
NH ₄	3,51%	3,50, 3,44%
Ta	23,60%	23,78, 23,71%
C	41,13%	41,49, 41,60%

Durch Umsetzung der nicht kristallisierenden Lösung des entsprechenden Natriumsalzes mit Guanidiniumchlorid wurde das ebenfalls in hellgelben Kristalldrusen sich abscheidende Guanidiniumsalz dargestellt, das ebenso wie die vorigen Verbindungen in absolutem Alkohol und Aceton sich glatt löst.



	Berechnet:	Gefunden:
N	8,31%	9,75, 9,80%
Ta	23,94%	23,87, 23,80%
C	35,62%	35,83, 35,48%

Das Dicyandiamidiniumsalz wird ebenfalls durch Umsetzung der Natriumsalzlösung mit Dicyandiamidiniumsulfat in gelbbraunen Kristalldrusen erhalten.



	Berechnet:	Gefunden:
N	10,24%	11,83, 11,49%
Ta	22,12%	22,10, 22,07%
C	32,91%	33,27, 33,55%

Unerklärlich ist bei den Analysen der letzten beiden Verbindungen der stets zu hoch ermittelte Wert für Stickstoff, der aber unverändert bei verschiedenen Präparaten erhalten wurde.

4. Die Einwirkung von NbCl_5 auf Oxyverbindungen

Ähnlich wie NbCl_5 nach den Versuchen von FUNK und NIEDERLÄNDER¹⁾ auf Phenole und Kohlenwasserstoffe einwirkt, verläuft die

¹⁾ H. FUNK u. K. NIEDERLÄNDER, l. c.

Reaktion dieser Verbindung mit Oxyssäuren und analogen Verbindungen, wie schon vor der Veröffentlichung der angegebenen Arbeit festgestellt werden konnte.

Das notwendige NbCl_5 wurde nach dem Verfahren von H. und W. BILTZ und ihren Mitarbeitern¹⁾ durch Einwirkung von Chlor auf Niobsulfid gewonnen, welches letzteres wiederum durch Erhitzen von Nb_2O_5 in einem mit Schwefelkohlenstoff beladenen Schwefelwasserstoffstrom bei 900° dargestellt wurde. Es wurde nach diesem Verfahren in reinem Zustande in reichlicher Menge gewonnen.

Wurde in eine Lösung von NbCl_5 in ganz wasserfreiem Kohlenstofftetrachlorid unter Sieden am Rückflußkühler allmählich Salicylsäure eingetragen, so ging dieselbe unter allmählicher Entfärbung der gelben Lösung in ein fein kristallinisches hellgelbes Kristallpulver über, das, aus der Lösung abgesaugt, durch wiederholtes Ausschütteln mit wenig Äther von beigemischter überschüssiger Salicylsäure befreit wurde. Die erhaltende, in Nadeln kristallisierende Verbindung ist in Chloroform und Äther mit gelber Farbe löslich, wird aber durch hydroxylhaltige Lösungsmittel, wie Alkohole und auch Essigester unter Abscheidung von Nb_2O_5 zersetzt. Die Analyse der Verbindung, die praktisch chlorfrei ist, führte zu der Formel

		$\text{Nb}(\text{OH})_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})_2$	
		Berechnet:	Gefunden:
Nb	22,34%		22,39, 22,88, 23,25%
C	40,14%		40,42, 40,26%

Der Eintritt der Hydroxylgruppe in diese Verbindung kann nur auf einen geringen Feuchtigkeitsgehalt der Lösungsmittel zurückgeführt werden.

Ganz analog wird eine Verbindung des Salicylaldehyds erhalten, die aus der Lösung in Kohlenstofftetrachlorid bei Zusatz von Äther in schönen großen rotgelben Kristallen ausfällt. Auch hier führte die Analyse zu einer analogen Formel:

		$\text{Nb}(\text{OH})_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$	
		Berechnet:	Gefunden:
Nb	24,19%		24,89%
C	43,47%		43,44%

Auch mit anderen Derivaten der Salicylsäure, wie dem Salicylsäuremethylester usw., reagiert das NbCl_5 offenbar in derselben Weise, doch entstanden hierbei sehr hygroskopische Kristalle, die sich der

¹⁾ H. BILTZ u. L. GONDER, Ber. 40 (1907), 4969; W. BILTZ u. A. VOIGT Z. anorg. u. allg. Chem. 120 (1922), 71.

genauen analytischen Untersuchung entzogen. Es ergibt sich aus diesen Versuchen, daß, ganz entsprechend wie bei den zuerst beschriebenen Verbindungen, das NbCl_5 ganz anders reagiert wie SbCl_5 , das bekanntlich mit Salicylsäure und ihren Derivaten sehr beständige innerkomplexe chlorhaltige Verbindungen bildet, wie z. B. die Tetrachlor-Antimonsalicylsäure $\text{H}[\text{SbCl}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCO}_2)]$.

In den vorstehenden Versuchen wurde gezeigt, daß das fünfwertige Niob innerkomplexe Verbindungen mit Polyphenolen, wie Brenzcatechin, Pyrogallol, und mit Oxysäuren, wie Gallussäure, sowie mit Acetylaceton bildet, die in ihrer Zusammensetzung keine Analogie mit Verbindungen des fünfwertigen Antimons zeigen.

Das fünfwertige Tantal, das sonst zur Komplexbildung wenig neigt, bildet eine Reihe wohlcharakterisierter innerkomplexer Brenzcatechinate.

Wasserfreies NbCl_5 reagiert mit Salicylsäure und ihren Derivaten.

Berlin N, *Wissenschaftlich-Chemisches Laboratorium*, 5. Januar 1932.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Januar 1932.

Zur Konstitution der ammoniakalischen Kupfersalzlösungen

Von F. ROSENBLATT

Mit 17 Figuren im Text

Daß Kupfersalze mit Ammoniak tiefblaue Lösungen geben, gehört zu den bekanntesten und sinnfälligsten Reaktionen der anorganischen Chemie; aber die Natur dieser blauen Lösungen ist auch heute noch ziemlich ungeklärt. Zwar glaubten DAWSON¹⁾ durch Verteilungsmessungen, und HANTZSCH und ROBERTSON²⁾ durch optische Untersuchungen, in diesen Lösungen den Kupfertetramminkomplex nachgewiesen zu haben, aber WEIGERT³⁾ zeigte, daß die Farbe dieser Lösungen sehr stark von der Ammoniakkonzentration abhängig ist. Genaue, über das ganze sichtbare Spektrum hin verfolgte Messungen ergaben, daß sich die Maxima der Extinktionskurven mit steigendem Ammoniakgehalt nach Rot verschieben, und daß die verschiedenen Extinktionskurven nicht durch einen Schnittpunkt gehen. Während WEIGERT zuerst meinte, es müßten in diesen Lösungen mindestens drei verschiedene Komplexsalze im Gleichgewicht sein, nahm er später an, daß diese ganze Farbverschiebung überhaupt nicht chemisch sondern physikalisch durch die um den eigentlichen, chemisch definierten Komplex gelagerten Ammoniakmoleküle veranlaßt sei. Beide Ansichten, vor allem aber die letztere, ermutigten nur wenig zu weiteren Arbeiten auf diesem scheinbar sehr komplizierten Gebiete. Zwar hat LEY⁴⁾ zahlreiche optische Messungen an Kupfersalzen in ammoniakalischen Lösungen gemacht, aber er geht auf die Zahl und Art der gelösten Komplexsalze nicht näher ein, obwohl er sich der rein physikalischen Erklärung WEIGERT's nicht anschließen kann.

Daß die obigen Farbverschiebungen chemisch zu erklären sind, war bei einer erneuten Prüfung des vorliegenden Experimental-

¹⁾ H. M. DAWSON and J. MC. CRAE, Journ. chem. Soc. London 77 (1900), 1239; 89 (1906), 1666; Ber. 42 (1909), 720.

²⁾ A. HANTZSCH u. P. W. ROBERTSON, Ber. 41 (1909), 4328; 42 (1909), 2135.

³⁾ F. WEIGERT, Ber. 49 (1916), 1496; Z. phys. Chem. 101 (1922), 414; 102 (1922), 416; Z. Elektrochem. 23 (1917), 367.

⁴⁾ H. LEY u. Mitarbeiter, Z. phys. Chem. 111 (1924), 385; Z. anorg. u. allg. Chem. 164 (1927), 377; 188 (1930), 240.

materials nicht zu bezweifeln. In der vorliegenden Arbeit kann durch systematische optische Untersuchungen gezeigt werden, um welche Komplexsalze es sich in diesen Lösungen handelt, und es können sogar die Prozentgehalte der einzelnen Salze in Abhängigkeit von der Ammoniakkonzentration einigermaßen genau bestimmt werden.

Es ist eine große Menge fester Kupferammoniaksalze bekannt, bei denen auf ein Kupferatom 2, 3, 4, 5 oder 6 Mol Ammoniak kommen. Ähnliche Salze gibt es mit organischen Basen wie Pyridin und Äthylendiamin. Die Diamminsalze sind hellblau (und grün), die Tetramminsalze im allgemeinen violettblau, die Pentammin- und Hexamminsalze sind wieder hellblau. Die gleichen Farbverschiebungen weisen auch die Kupferamminlösungen auf. Die hellblauen Lösungen mit geringem Ammingehalt werden bei Ammoniakzugabe intensiver farbig und mehr violett (die Extinktion wird also höher und nach den kürzeren Wellenlängen verschoben), bis die Farbe allmählich wieder nach hellblau umschlägt (auch da steigt die Extinktion noch, aber das Maximum verschiebt sich wieder nach längeren Wellenlängen). Es lag nahe, die

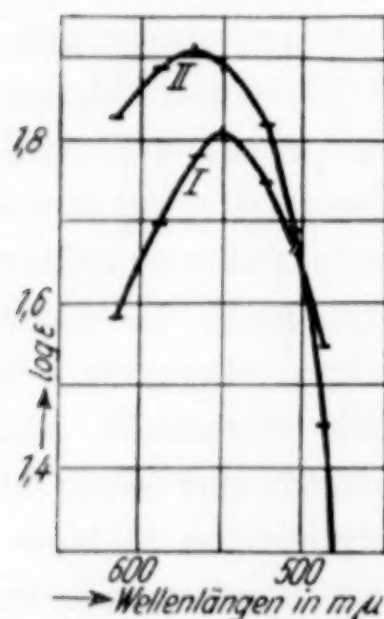


Fig. 1. 0,01 mol-Kupfer-diäthylendiamin-chlorid in Wasser (I) und 20 % Äthylendiamin (II)

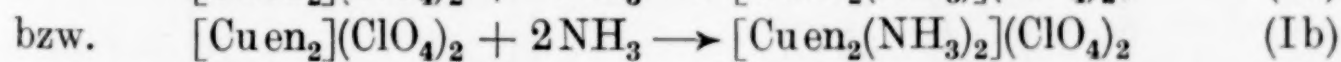
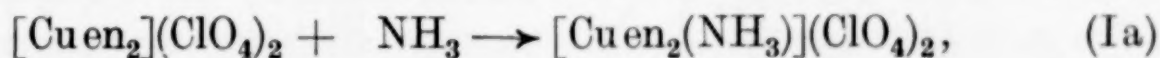
Farbe der Lösungen mit der Farbe der definierten festen Salze in Zusammenhang zu bringen. Da aber bei den Ammoniaksalzen nach den WEIGERT'schen Untersuchungen wahrscheinlich mehrere Gleichgewichte gleichzeitig vorliegen, entschloß ich mich, zunächst einmal mit dem Studium der Kupfer-diäthylendiaminsalze $[\text{Cu en}_2]\text{X}_2$ zu beginnen.

Diese sind nämlich wesentlich beständiger als die entsprechenden Ammoniaksalze $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$ und lösen sich daher auch ohne Überschuß von Äthylendiamin unverändert in Wasser. Diese Stabilität gegen Wasser erlaubt also, chemisch definierte, von Diammin- und Triamminsalzen freie Lösungen als Ausgangspunkt für die weiteren Untersuchungen zu benutzen, was diese wesentlich vereinfacht. Vorversuche ergaben allerdings als neue Schwierigkeit, daß sich die logarithmischen Extinktionskurven bei Zugabe von weiterem Äthylendiamin zu $[\text{Cu en}_2]\text{X}_2$ -Lösungen im Meßbereich nur streifend berühren, wie Fig. 1 zeigt. Aber gerade Schnittpunkte der Extinktionskurven sind, wie WEIGERT gezeigt hat, zur Klärung der Gleichgewichtsverhältnisse

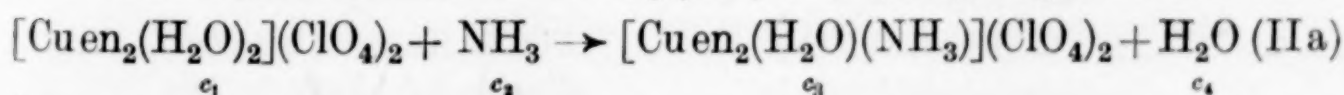
besonders wichtig. Wesentlich günstiger ist es, von $[\text{Cu en}_2]\text{X}_2$ -Lösungen auszugehen und auf diese Ammoniak einwirken zu lassen. Die Gefahr, daß das Ammoniak das Äthylendiamin teilweise aus dem Komplex verdrängt, ist dabei nicht allzu groß; denn selbst aus konzentriert ammoniakalischen Lösungen kann man die Kupferdiäthylendiaminsalze unverändert, bis auf die weitere Aufnahme von Ammoniak, aber ohne Verdrängung von Äthylendiamin, erhalten. Im übrigen mußte sich eine Substitution bei den optischen Untersuchungen bald zu erkennen geben.

In Fig. 2 zeigen die logarithmischen Extinktionskurven der Lösungen, die man bei Zugabe von Ammoniak zu Kupferdiäthylendiaminperchloratlösungen erhält, qualitativ die gleiche Verschiebung des Maximums nach Rot und nach oben, die WEIGERT bei den Kupferammoniakkomplexsalzen gefunden hat; aber im Gegensatz zu letzteren gehen sämtliche Kurven durch einen Schnittpunkt, wonach also ein einfaches Gleichgewicht zwischen zwei Salzen vorliegt. Unentschieden ist zunächst, ob die Farbverschiebung durch die

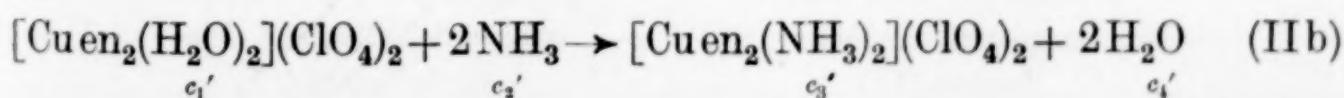
Addition von einem oder von zwei Ammoniakmolekülen an $\text{Cu en}_2(\text{ClO}_4)_2$ veranlaßt wird. Für die nachfolgende Behandlung dieser Frage ist es unwesentlich, ob das Ammoniak additiv im Sinne der Gleichungen



oder substituierend nach Gleichung (IIa) bzw. (IIb) aufgenommen wird.



bzw.



Da nun später gezeigt wird, daß die Diäthylendiaminkupfersalze in Wasser als Diaquosalze gelöst sind, sei die folgende Überlegung im Sinne der Gleichungen (IIa) bzw. (IIb) durchgeführt. Wendet man in diesen Gleichungen das Massenwirkungsgesetz an, so ergibt sich

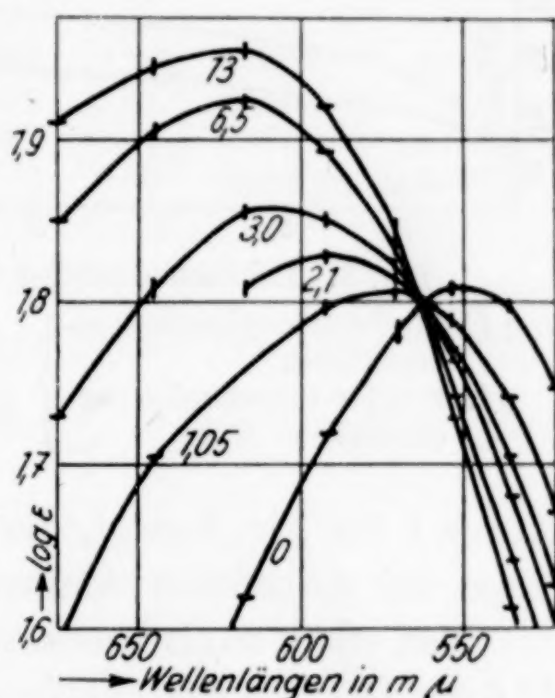


Fig. 2. 0,01 mol-Kupfer-diäthylendiamin-perchlorat in Wasser mit wechselnden Mengen Ammoniak (in Mol)

in bekannter Weise, daß im Fall der Gleichung (IIa) $\frac{c_1}{c_3} \cdot \frac{c_2}{c_4} = K$,

bei Gleichung (IIb) aber $\frac{c_1'}{c_3'} \cdot \left(\frac{c_2'}{c_4'}\right)^2 = K'$ gilt. Die Entscheidung, ob das Pentammin- oder Hexamminsalz gebildet wird, läßt sich also treffen, wenn c_1/c_3 zu bestimmen ist. Das ist rechnerisch aus den Extinktionswerten nur zu ermitteln, wenn man die Extinktionen der

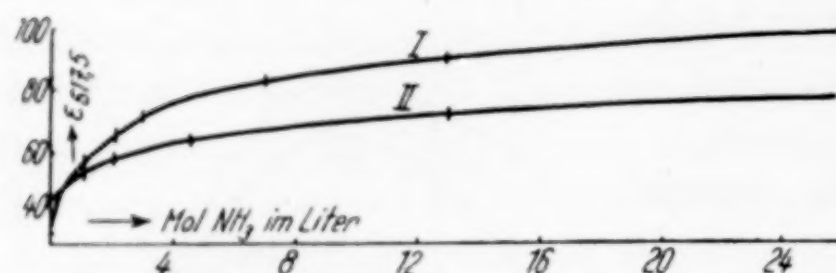


Fig. 3. Extinktionen bei 6175, mμ

von I. Kupferdiäthylendiamin-perchlorat
II. Kupfer-tetrammin-perchlorat } in ammoniakalischen Lösungen

beiden miteinander im Gleichgewicht stehenden Salze kennt. Nun ist die Extinktion von

$[\text{Cu en}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ unmittelbar zu messen, die des ammoniakhaltigen Komplexes aber wenigstens angenähert zu bestimmen, da, wie die

Kurve I der Fig. 3 zeigt, die Extinktionen einer bestimmten Wellenlänge bei steigendem Ammoniakgehalt einem Grenzwert zustreben.

Man erhält so als Grenzextinktionskoeffizienten ϵ für $\lambda = 617,5 \text{ m}\mu$ 42,6 und 101. Der letztere Wert wird dadurch gestützt, daß bei Lösungen des Perchlorats in Aceton¹⁾, wo die Ammoniakanlage offenbar wesent-

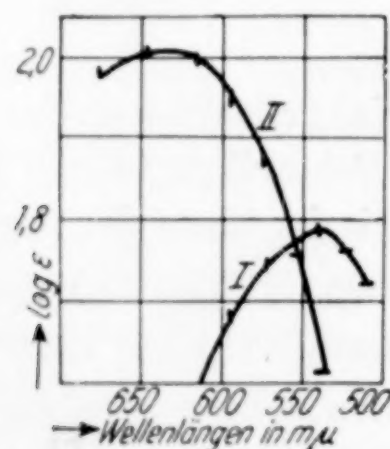


Fig. 4. Kupfer-diäthylendiamin-perchlorat in Aceton (I) und 1 n-ammoniakalischem Aceton (II)

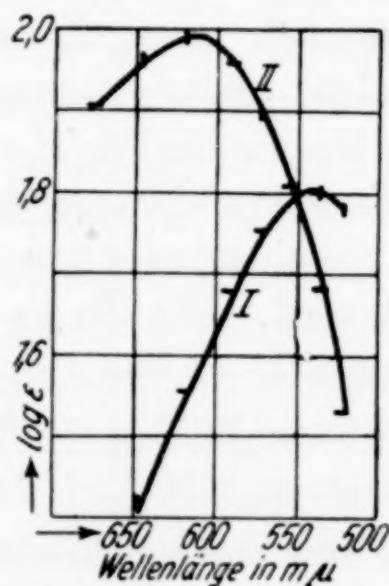


Fig. 5. Kupfer-diäthylendiamin-perchlorat in Methylglykol I und in 3 n-ammoniakalischem Methylalkohol (II)

lich leichter vor sich geht, sowohl bei 0,1 n- wie 1 n-ammoniakalischen Lösungen für ϵ 100 direkt gemessen werden kann (vgl. Fig. 4).

¹⁾ Diese Lösungen zersetzen sich rasch; die Messungen wurden daher möglichst schnell und mit mehrmals neu angesetzten Lösungen vorgenommen.

Auch in Methylglykol wird schon in der 3 n-ammoniakalischen Lösung für ϵ 99 erreicht (vgl. Fig. 5).

Tabelle 1
Kupfer-diäthylendiamin-perchlorat in Wasser mit wechselndem Ammoniakgehalt

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Mol NH ₃	$\frac{c_2}{c_4} = \frac{\text{NH}_3}{\text{H}_2\text{O}}$	$\epsilon_{617,5}$	$101 - \epsilon$	$c_1 = \frac{101 - \epsilon}{58,4}$	$c_3 = 1 - c_1$	$\frac{c_1}{c_3}$	$K = \frac{c_1}{c_3} \cdot \frac{c_2}{c_4}$	$K' = \frac{c_1}{c_3} \cdot \left(\frac{c_2}{c_4}\right)^2$
0	—	42,6	58,4	—	—	—	—	—
1,06	0,0196	58,0	43,0	0,736	0,264	2,79	0,0567	0,00111
2,12	0,0403	64,9	36,1	0,617	0,383	1,61	0,0650	0,00262
3,0	0,0583	71,6	29,4	0,503	0,497	1,01	0,0589	0,00343
6,5	0,139	84,4	16,6	0,284	0,716	0,397	0,0552	0,00767
13,0	0,339	90,7	10,3	0,176	0,824	0,214	(0,0726)	0,0246
∞		101	Mittelwert: 0,059					

Tabelle 1 zeigt nun die Auswertung; Spalte VIII beweist beim Vergleich mit Spalte IX deutlich, daß nur $\frac{c_1}{c_3} \cdot \frac{c_2}{c_4}$ eine Konstante gibt,

daß also ein Gleichgewicht zwischen dem Tetrammin- und dem Pentamminsalz vorliegt. Läßt man den letzten Wert weg, der durch die Extrapolation des Grenzwertes besonders unsicher ist, so erhält man als wahrscheinlichsten Mittelwert $K = 0,059$. Wichtig ist schließlich noch Spalte V, aus der man die Konzentration des unveränderten Tetramminsalzes ablesen kann, und die anzeigt, daß schon in einer 3 n-Lösung nur noch die Hälfte des Tetrammins unverändert erhalten geblieben ist.

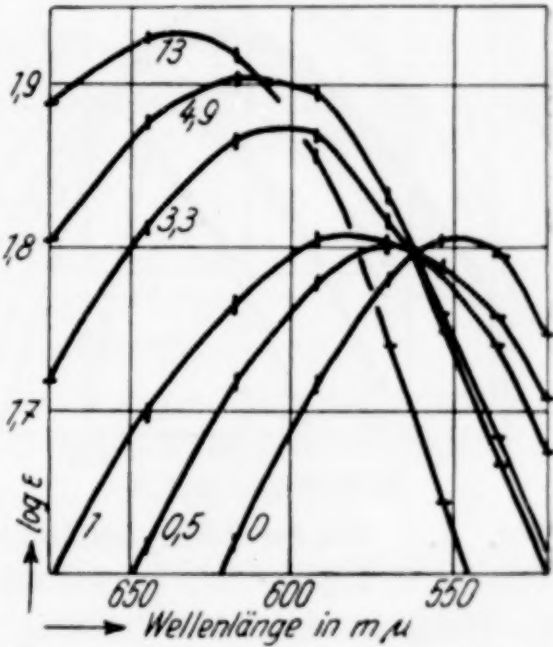


Fig. 6. Kupfer-diäthylendiamin-rhodanid in Wasser mit wechselnden Mengen Ammoniak (in Mol)

Tabelle 2
[Cu en₂(H₂O)₂](SCN)₂ in Wasser mit wechselndem Ammoniakgehalt

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Mol NH ₃	$\frac{c_2}{c_4} = \frac{\text{NH}_3}{\text{H}_2\text{O}}$	$\epsilon_{617,5}$	$101 - \epsilon$	$c_1 = \frac{101 - \epsilon}{58,4}$	$c_3 = 1 - c_1$	$\frac{c_1}{c_3}$	$K = \frac{c_1}{c_3} \cdot \frac{c_2}{c_4}$	$K' = \frac{c_1}{c_3} \cdot \left(\frac{c_2}{c_4}\right)^2$
0	—	42,6	58,4	—	—	—	—	—
0,53	0,00965	52,2	48,8	0,836	0,164	5,10	0,0492	0,00047
1,06	0,0196	58,3	42,7	0,732	0,268	2,73	0,0535	0,00105
3,3	0,0645	73,3	27,7	0,475	0,525	0,905	0,0584	0,00386
4,9	0,100	80,4	20,6	0,353	0,647	0,546	0,0546	0,00546
∞		101	Mittelwert: 0,055					

Tabelle 3

 $[Cuen_2(H_2O)_2]Br_2$ in Wasser mit wechselndem Ammoniakgehalt

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Mol NH_3	$\frac{c_2}{c_4}$	$\epsilon_{617,5}$	$101 - \epsilon$	c_1	c_3	$\frac{c_1}{c_3}$	K	K'
0	—	42,6	58,4	—	—	—	—	—
0,53	0,00965	51,9	49,1	0,840	0,160	5,25	0,0506	0,00049
1,06	0,0196	58,9	42,1	0,722	0,278	2,59	0,0508	0,00099
2,12	0,0403	67,2	33,8	0,579	0,421	1,37	0,0555	0,00224
3	0,0583	70,8	30,2	0,517	0,483	1,07	0,0624	0,00364
∞		101		Mittelwert:				0,054

Fig. 6 und Tabelle 2 zeigen die entsprechenden Kurven und Berechnungen für das Rhodanid, Fig. 7 und Tabelle 3 für das

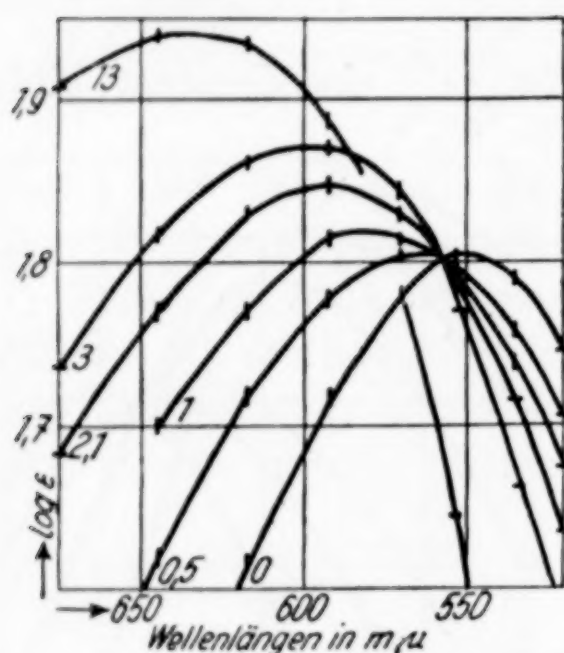


Fig. 7. Kupfer-diäthylendiaminbromid in Wasser mit wechselnden Mengen Ammoniak (in Mol)

Bromid. Die dabei erhaltenen Mittelwerte für $K = 0,055$ und $0,054$ stimmen mit dem des Perchlorats innerhalb der Meßgenauigkeit überein, wonach also die Ammoniaklagerung weitgehend unabhängig von der Art des Anions ist. Dieses Ergebnis ist deshalb von Interesse, weil bekanntlich EPHRAIM¹⁾ und andere bei den Tensionsmessungen an festen Salzen gezeigt haben, daß dabei die Ammoniak-tension sehr stark von der Größe und Stärke des Anions abhängig ist. Das abweichende Ergebnis in Lösung erklärt sich wohl vorzugsweise dadurch, daß gar keine Ammoniak-

addition, sondern ein Ersatz von Wassermolekülen durch Ammoniak entsprechend Gleichung (II) vorliegt. Nur insofern weichen Bromid und Rhodanid von dem Perchlorat ab, als bei sehr hohen Ammoniakkonzentrationen die logarithmischen Extinktionskurven nicht mehr durch einen gemeinsamen Schnittpunkt gehen, wie die zugehörigen Tafeln zeigen. Aber diese Abweichungen dürften sich durch teilweise Verdrängung des Äthylendiamin durch Ammoniak erklären und sind daher für die vorliegende Arbeit ohne weitere Bedeutung.

¹⁾ Vgl. u. a. F. EPHRAIM u. A. JOHNSEN, Ber. 48 (1914), 41; F. EPHRAIM u. E. BOLLE, Ber. 48 (1914), 1770.

Es wurde nunmehr versucht, die Gleichgewichtsverhältnisse von Kupfermonoäthylendiaminbromid Cu enBr_2 bei möglichst kleinen Ammoniakkonzentrationen zu untersuchen. Aber bei etwa 0,02 Mol NH_3 auf 0,01 Mol Cu fällt basisches Salz aus, das sich erst bei höheren Ammoniakkonzentrationen wieder löst. Da dann (von etwa 0,5 Mol NH_3 an) schon wieder wie bei den Kupferdiäthylendiaminsalzen Gleichgewicht zwischen der Tetrammin- und Pentamminstufe besteht, braucht darauf nicht näher eingegangen werden. Wichtig ist nur, daß man daraus entnehmen kann, daß die Ammoniakanlage- rung bis zur Tetramminstufe schon bei sehr geringen Ammo- niakkonzentrationen praktisch vollständig vor sich geht.

Die logarithmischen Extink- tionskurven, die man bei Einwir- kung wechselnder Mengen Pyri- din auf Cu enCl_2 erhält, zeigen zwar keinen Schnittpunkt inner- halb des sichtbaren Spektrums, aber die Verschiebung der Maxima geht bis zur etwa 2,5 molaren Lösung einheitlich nach Violett und oben (vgl. Fig. 8). Erst bei ganz hohen Pyridinkonzentrationen verschiebt sich das Maximum wieder nach Rot. Die zugehörige Tabelle 4 zeigt, daß innerhalb 0—2,5 Mol Pyridin nur 1 Mol Pyridin

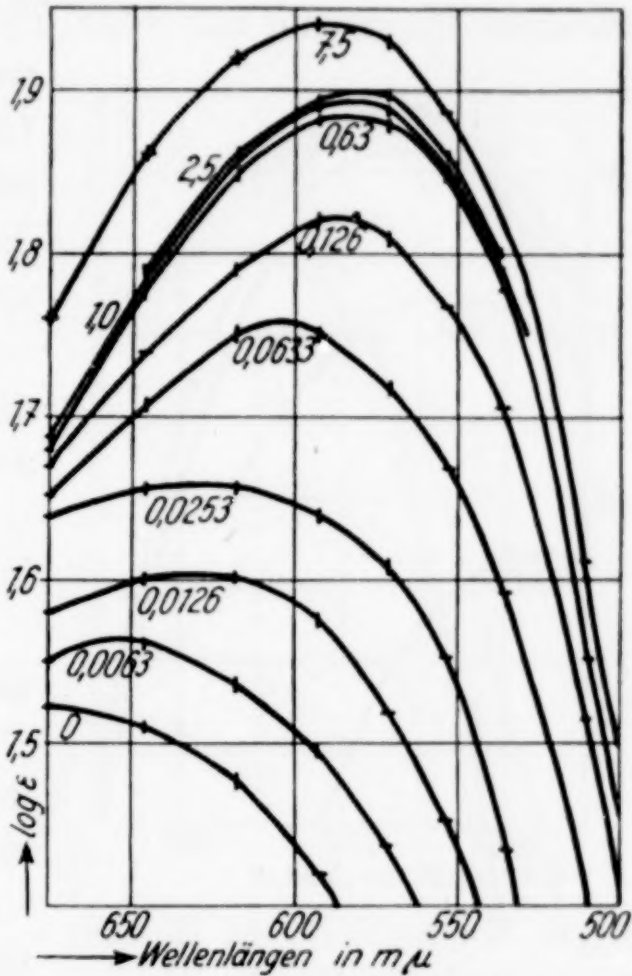


Fig. 8. Kupfer-äthylendiaminchlorid mit wechselnden Mengen Pyridin (in Mol)

Tabelle 4
 Cu enCl_2 mit wechselnden Mengen Pyridin in Wasser

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Mol py	$\frac{c_2}{c_4}$	$\epsilon_{575,0}$	$80 - \epsilon$	$c_1 = \frac{80 - \epsilon}{57,6}$	c_3	$\frac{c_1}{c_3}$	$\frac{c_1}{c_3} \cdot \frac{c_2}{c_4}$	$\frac{c_1}{c_3} \cdot \left(\frac{c_2}{c_4}\right)^2$
0	—	22,4	57,6	—	—	—	—	—
0,0063	0,000114	28,2	51,8	0,900	0,100	9,00	$10,3 \cdot 10^{-4}$	$11,7 \cdot 10^{-8}$
0,0126	0,000227	34,3	45,7	0,794	0,206	3,84	$8,7 \cdot 10^{-4}$	$19,7 \cdot 10^{-8}$
0,0253	0,000451	41,2	38,8	0,674	0,326	2,07	$9,3 \cdot 10^{-4}$	$42,8 \cdot 10^{-8}$
0,0633	0,00114	53,1	26,9	0,467	0,533	0,874	$9,9 \cdot 10^{-4}$	$113 \cdot 10^{-8}$
0,126	0,00227	65,3	14,7	0,255	0,745	0,342	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$177 \cdot 10^{-8}$
2,53		80,0					Mittelwert: $9,2 \cdot 10^{-4}$	

angelagert wird. Wie zu erwarten ist, lagert sich Pyridin wesentlich schwieriger als Ammoniak an.

Fig. 9 zeigt die Einwirkung von Pyridin auf wäßriges Kupferchlorid; man sieht den analogen Kurvenverlauf wie bei Fig. 8 und darf daraus schließen, daß innerhalb der gemessenen Konzentrationen im ganzen nur 3 Mol Pyridin auf 1 Mol CuCl_2 aufgenommen werden.

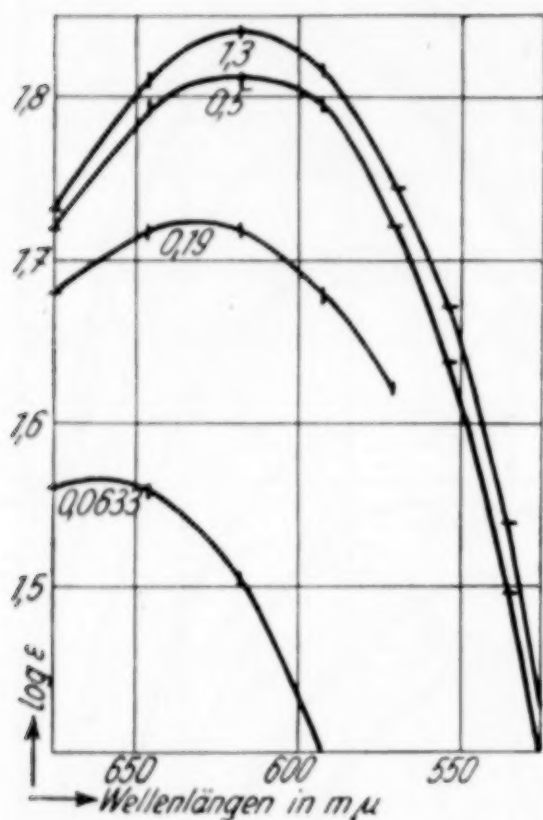


Fig. 9. Kupferchlorid in Wasser mit wechselnden Mengen Pyridin (in Mol)

Auch A. HANTZSCH hat auf Grund anderen Beweismaterials geschlossen, daß in den wäßrigen Pyridinlösungen die Tetramminstufe nicht erreicht wird.

Die Untersuchung der nur Ammoniak enthaltenden Komplexe stößt auf dreierlei Schwierigkeiten.

1. sind die $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2$ -Salze in Wasser nicht unverändert löslich,

2. treten viele Schnittpunkte, also mindestens drei Salze auf und

3. schneiden sich die Kurven der logarithmischen Extinktion in einem ziemlich spitzen Winkel.

Es gelingt, durch reichliche Ammonsalzzugabe die Zersetzung der Tetramminsalze zu verhindern, und indem ich das Sulfat, das WEIGERT

gemessen hat, durch das stabilere Perchlorat ersetzte, erhielt ich, Kurven, die sich — wenigstens innerhalb der Meßgenauigkeit — in einem Punkt schnitten. (vgl. Fig. 10).

Nach Tabelle 5 handelt es sich auch hier um das Gleichgewicht:



Die Extinktion der Pentamminstufe ist dabei wiederum durch graphische Extrapolation nach der Kurve II von Fig. 3 gewonnen.

Zur Bildung des Tetramminkomplexes genügt in der Ammoniumperchlorat enthaltenden Lösung die berechnete Menge Ammoniak, denn die hierzu gehörige Kurve schneidet schon in dem für das Gleichgewicht „Tetrammin-Pentammin“ charakteristischen Schnittpunkt, während die Extinktionskurven der schwächer ammoniakalischen Lösungen weit unterhalb dieses Schnittpunkts verlaufen und sich ihrerseits im Sichtbaren überhaupt nicht schneiden. Die Gleich-

gewichtskonstante $K = 0,059$ ist ebenso groß wie bei den Kupferdiäthylendiaminsalzen; auch hier ist also schon in der 3 n-Lösung etwa die Hälfte Tetramminsalz in Pentamminsalz umgewandelt.

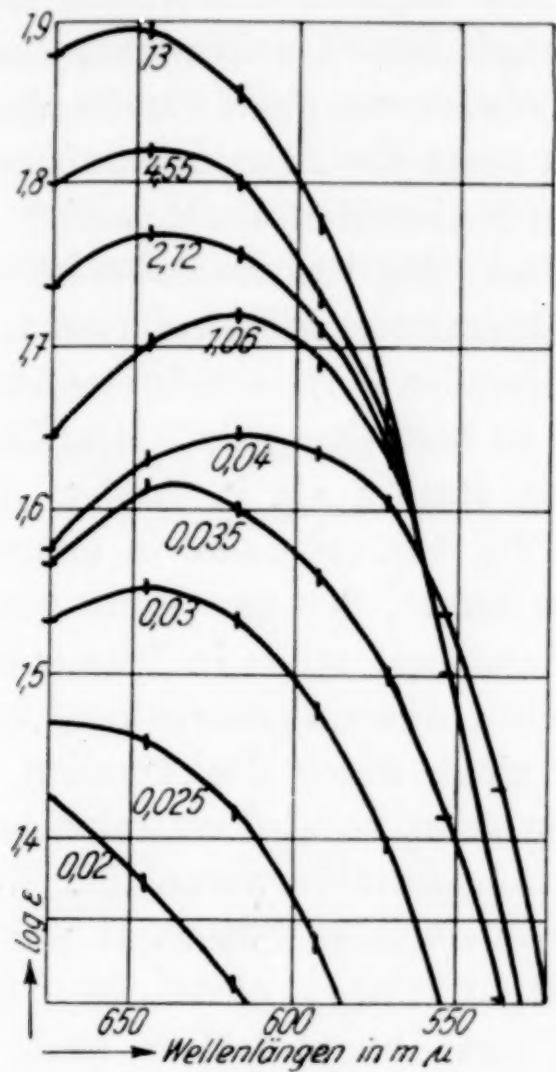


Fig. 10. Kupferperchlorat in Wasser mit wechselnden Mengen Ammoniak (in Mol)

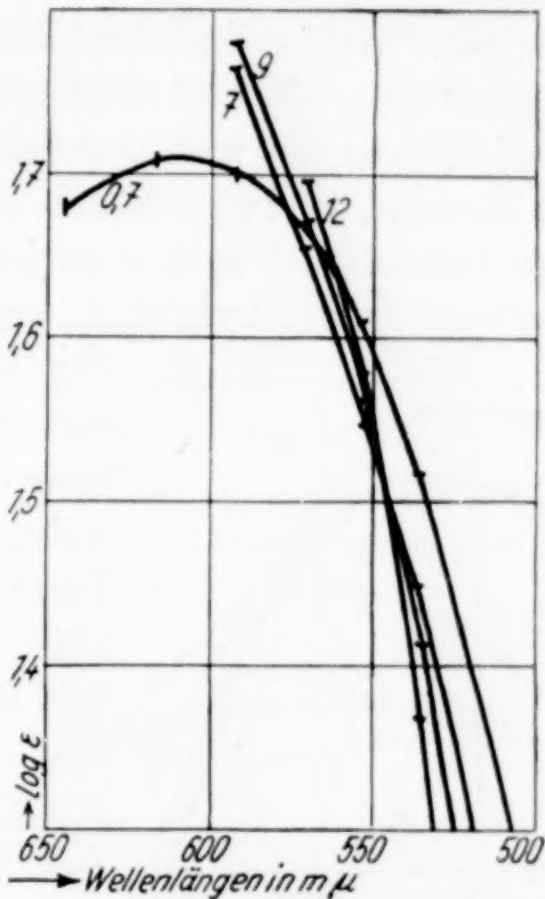


Fig. 11. Kupfersulfat in Wasser mit wechselnden Mengen Ammoniak (in Mol)

Tabelle 5

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ in Wasser mit wechselndem Ammoniakgehalt

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Mol NH_3	$\frac{c_2}{c_4}$	$\epsilon_{617,5}$	$77 - \epsilon$	$c_1 = \frac{77 - \epsilon}{32,4}$	c_3	$\frac{c_1}{c_3}$	$\frac{c_1}{c_3} \cdot \frac{c_2}{c_4}$	$\frac{c_1}{c_3} \cdot \left(\frac{c_2}{c_4}\right)^2$
0	—	44,6	32,4	—	—	—	—	—
1,06	0,0196	52,9	24,1	0,745	0,255	2,92	0,0572	0,00112
2,12	0,0403	57,8	19,2	0,593	0,407	1,45	0,0585	0,00236
4,55	0,092	64,1	12,9	0,398	0,602	0,662	0,0608	0,00559
13	0,339	72,2	4,8	0,148	0,852	0,174	0,0590	0,0199
∞		77				Mittelwert: 0,059		

Beim Sulfat (vgl. Fig. 11) treten, zum mindesten in der kein Ammonsalz enthaltenden Lösung, wie WEIGERT gefunden hat und wie ich bestätigen kann, größere Abweichungen auf: bei hohen Ammo-

niakkonzentrationen verlaufen zwar die Kurven sehr ähnlich wie beim Perchlorat, aber bei mittleren Ammoniakkonzentrationen (etwa 1 n-NH₃) liegen die Extinktionen zu hoch, als daß sie durch den gemeinsamen Schnittpunkt gingen. Das fragliche dritte Salz kann nach der Art der Kurvenverschiebung nicht das Diammin- bzw. Triamminsalz sein, denn dann müßten die Kurven gerade im Gegenteil zu niedrig liegen. Es kann aber auch nicht das Hexamminsalz sein, denn dann müßte die Verschiebung im konzentrierten Ammoniak am stärksten sein, während sie da gerade fast völlig verschwunden ist. Die Abweichungen sind wohl durch das Tetramminsalz selbst verursacht, indem dieses in zwei verschieden absorbierenden Formen auftreten kann. Diese Tatsache ist auch experimentell zu bestätigen: $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{ClO}_4)_2$ absorbiert in Methylglykol wesentlich stärker als in Wasser (vgl.

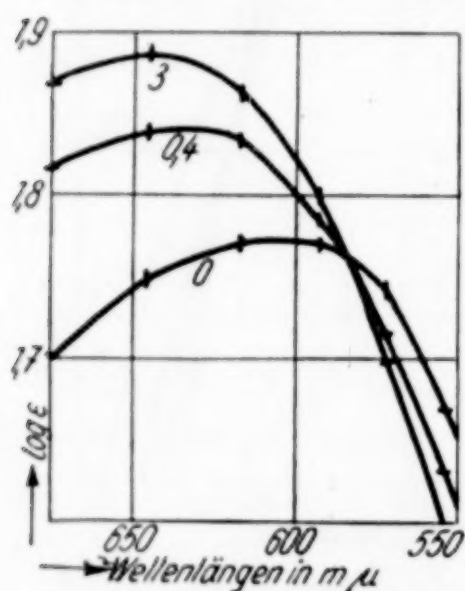


Fig. 12. Kupfertetrammin-perchlorat in Methylglykol mit wechselnden Mengen Ammoniak (in Mol)

Fig. 12 mit Fig. 10), zeigt also in ersterem den gleichen Effekt, den das Sulfat gegenüber dem Perchlorat schon in Wasser aufweist. Da diese Absorptionserhöhung beim Perchlorat nicht durch Deformation erklärt werden kann, so wird sie wahrscheinlich durch Dehydratation veranlaßt. Während das großvolumige Perchlorat nur als $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ gelöst ist, liegt das Sulfat zwar hauptsächlich auch als $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$, teilweise aber auch als $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ vor.

In diesem Zusammenhang ist es bei der großen Unsicherheit betreffs des Lösungszustandes der Tetramminsalze wichtig,

noch einmal zusammenhängend die Beweise anzuführen, daß die Kupfertetramminsalze tatsächlich ganz oder wenigstens größtenteils als Diaquosalze in Wasser gelöst sind. Dieses Problem ist zusammen mit der weiteren Frage, ob diese Tetramminkomplexe plan, tetraedrisch, symmetrisch- oder unsymmetrisch-oktaedrisch gebaut sind, vielfach erörtert worden (vgl. Fig. 13—16).¹⁾ Nun zeigen die Untersuchungen

¹⁾ Vgl. hierzu W. LANGE, Ber. 59 (1926), 2107; G. T. MORGAN u. F. H. BURSTALL, Journ. chem. Soc. London 1926, 2018; G. T. MORGAN u. M. SMITH, Journ. chem. Soc. London 1926, 912; G. T. MORGAN, R. CARTER u. F. HARRISON, Journ. chem. Soc. London 1926, 2027; R. WEINLAND, K. EFFINGER u. V. BECK, Arch. Pharmaz. und Ber. d. Deutsch. Pharm. Ges. 265 (1927), 352; W. LANGE u. E. MÜLLER, Ber. 63 (1930), 1058; P. PFEIFFER, TH. FLEITMANN u. T. INOUE, Z. anorg. u. allg. Chem. 192 (1930), 346; N. SCHLESINGER, Ber.

von LIFSCHÜTZ über den Cottoneseffekt, daß im $[\text{Cu}(\text{Ipn})_2]\text{SO}_4$ die Liganden unsymmetrisch um das zentrale Kupferatom gelagert sind, und zum selben Resultat kommen auch MILLS und GOTTS beim Studium der Mutarotation des Strychninsalzes der Kupferbenzoylbrenztraubensäure. Damit bleiben nur noch die Konfigurationen nach Fig. 14 und 16 übrig. Da es aber WAHL gelungen ist, $\text{Cu en}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in zwei optisch aktive Formen zu spalten, so ist damit bewiesen, daß die beiden Wassermoleküle konstitutiv wichtig sind, und daß die Konfiguration oktaedrisch wie in Fig. 16 ist. Da alle bisher untersuchten Kupfer-

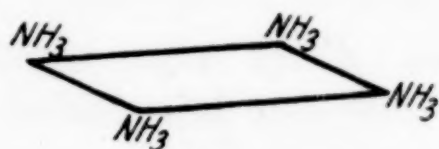


Fig. 13



Fig. 14

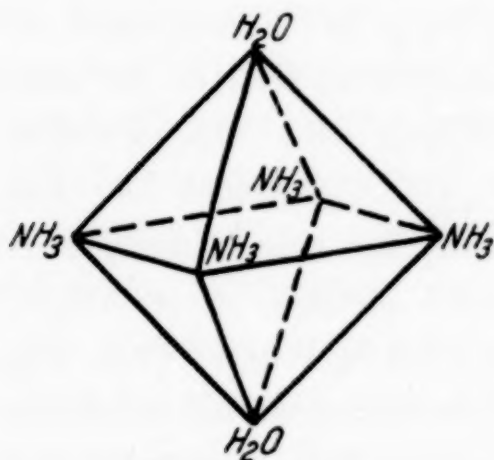


Fig. 15

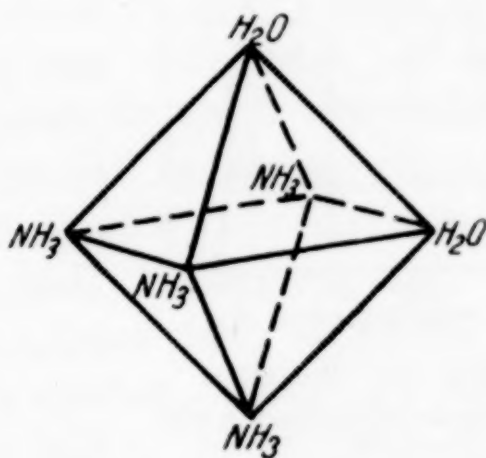


Fig. 16

diäthylendiaminsalze mit wechselndem Anion: das Bromid, Chlorid, Rhodanid, Nitrat, Oxalat und Perchlorat in wäßriger Lösung das gleiche Absorptionsvermögen wie das Sulfat besitzen, liefern sie auch alle in Wasser das gleiche Ion, gleichgültig, ob sie in festem Zustand als Di-, Mono-, Hemihydrate oder wasserfrei kristallisieren. Noch nicht einwandfrei zu beantworten ist dagegen, wie der Verlust der beiden Aquo-moleküle auf die Konfiguration wirkt. Nach den klassischen Komplexanschauungen müßte dann das Anion in den Komplex eintreten, gemäß



58 (1925), 1877; H. REIHLEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 151 (1926), 71; I. LIFSCHÜTZ, Z. phys. Chem. 105 (1923), 27; 114 (1925), 491; W. WAHL, Commentat. Phys. Mathematicae 1927, IV, Nr. 15; W. G. MILLS u. R. A. GOTTS, Journ. chem. Soc. London 1926, 3124.

aber diese innerkomplexe Bindung des negativen Bestandteils ist bei zweiwertigen Zentralatomen mit vier Ammingruppen noch nicht bewiesen und beim Kupfer zum mindesten sehr unwahrscheinlich, da sich die Farbe bei der Entwässerung nur sehr wenig ändert; es ist daraus viel eher auf einen Wasserverlust ohne radikalen Konstitutionswechsel zu schließen, also nach der Gleichung:



Darüber, ob diese wasserfreien Ionen plan, tetraedrisch oder unvollständig oktaedrisch konfiguriert sind, lassen sich aus dem bisherigen experimentellen Material noch keine Schlüsse ziehen.

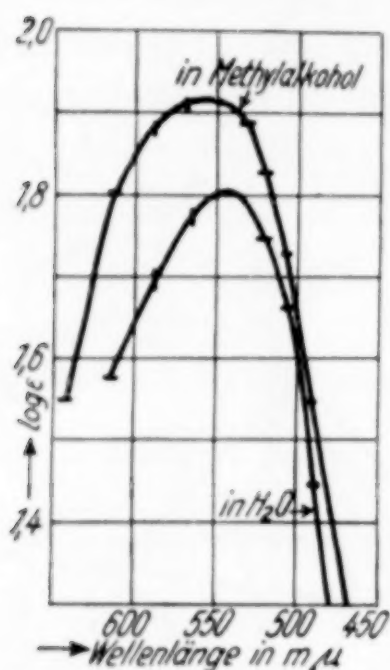


Fig. 17. Kupferdiäthylendiamin-chlorid

Die Existenz dieser rein vierzähligen Ionen ist nicht auf den kristallisierten Zustand beschränkt; sie sind teilweise schon in den alkoholischen Lösungen vorhanden. Zwar besitzt $\text{Cu en}_2(\text{ClO}_4)_2$ in Wasser und Alkohol fast gleiche Absorption, weil es im ersten als $[\text{Cu en}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ und im zweiten als $[\text{Cu en}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2](\text{ClO}_4)_2$ gelöst ist. Dagegen absorbieren $\text{Cu en}_2\text{Cl}_2$ und $\text{Cu en}_2(\text{SCN})_2$ in Methylalkohol und Methyl- oder Äthylglykol wesentlich anders als in Wasser (vgl. Fig. 13), was sich am einfachsten damit erklären läßt, daß diese Halogenide im Gegensatz zum Perchlorat nicht imstande sind, mit den sperrigen Alkoholen die Dialkoholate $[\text{Cu en}_2(\text{alk})_2]\text{X}_2$ zu bilden.

Präparatives

Die Darstellung der verwendeten Kupferkomplexsalze wird nur insoweit beschrieben, als sich Abweichungen von der Literatur dabei ergeben haben.

1. Kupferdiäthylendiaminrhodanid $\text{Cu en}_2(\text{SCN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde dargestellt, indem Kupferrhodanid in eine wäßrige Lösung von Äthylen-diamin eingetragen und dann das Komplexsalz mit Alkohol und Äther ausgefällt wurde. Zur Reinigung wurden die violetten Kristalle nochmals in wenig Wasser gelöst, ein Teil dieser Lösung zur Kristallisation eingeeengt und das abfiltrierte Salz an der Luft getrocknet. Ein anderer Teil wurde mit Alkohol und Äther ausgefällt. In beiden Fällen war der unscharfe Schmelzpunkt etwa 160° , während GROSSMANN

und SCHÜCK¹⁾ 83° angeben. Auch beschreiben diese ihr Salz als Dihydrat, während meine Analyse das Monohydrat ergibt:

0,1092 g enthalten 0,0220 g Cu.	
$\text{Cu en}_2(\text{SCN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ber. 20,14% Cu
	Gef. 20,15% Cu.

Das 1 Mol H_2O bleibt bei 110° noch gebunden.

2. Kupferdiäthylendiaminbromid¹⁾ wurde entsprechend 1 dargestellt und bei 100° getrocknet.

0,5019 g enthalten 0,0924 g Cu.	
$\text{Cu en}_2\text{Br}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Ber. 17,9% Cu
	Gef. 17,8% Cu.

3. Kupferdiäthylendiaminperchlorat wurde nach LANGE²⁾ dargestellt:

0,3332 g enthalten 0,0550 g Cu; 0,3154 g enthalten 0,0519 g Cu.	
$\text{Cu en}_2(\text{ClO}_4)_2$	Ber. 16,62% Cu
$\text{Cu en}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	„ 16,24% Cu
	Gef. 16,47, 16,45% Cu.

4. Kupfertetramminperchlorat: Gibt man zu einer konzentrierten Lösung von Kupferperchlorat konzentriertes Ammoniak, so erhält man ein hellblaues, leicht zersetzliches Salz. Es wurde rasch filtriert, mit Alkohol gewaschen und ein aliquoter Teil in Wasser gelöst. In dieser Lösung wurde das Verhältnis von $\text{Cu}:\text{NH}_3$ bestimmt und bei verschiedenen Versuchen zu 1:5,45, 1:5,47, 1:5,44 gefunden. Das hellblaue Perchlorat enthält also 5,5 Mol Ammoniak, es scheint sich auch bei Anlagerung von Ammoniak im festen Zustand zu bilden; wenigstens findet EPHRAIM³⁾ maximal 26,7% NH_3 , während die Rechnung für 5,5 Mol NH_3 26,3%, für 6 Mol NH_3 aber 28,89% ergibt. EPHRAIM schiebt den zu niedrigen Ammoniakgehalt auf einen teilweisen Ersatz von Ammoniak durch Wasser in seinem als Ausgangsprodukt dienenden $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{ClO}_4)_2$. Dieses ist aber leicht rein zu erhalten, wenn man obiges $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 5,5 \text{NH}_3$ rasch mit Alkohol und Äther trocknet und bei 100° im trocknen Luftstrom bis zur Gewichtskonstanz erwärmt. Man erhält so violette Kristalle.

0,3769 g enthalten 0,0776 g NH_3 .	
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{ClO}_4)_2$	Ber. 20,6%
	Gef. 20,5%.

Die Messungen

wurden am König-Martensapparat vorgenommen, im allgemeinen mit einer Osramlampe bei möglichst engem Spalt; gelegentlich wurden

¹⁾ H. GROSSMANN u. B. SCHÜCK, Z. anorg. Chem. 50 (1906), 1.

²⁾ W. LANGE, Ber. 59 (1926), 2107.

³⁾ F. EPHRAIM u. E. BOLLE, Ber. 48 (1916), 1770.

die Werte mit einer Quecksilber-Uviollampe kontrolliert. Die Lösungen waren stets 0,01 molar. Die molekulare Extinktionskonstante ϵ wurde, wie üblich, nach $J = J_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot c \cdot d}$ berechnet, wobei unter c die Mole im Liter zu verstehen sind, und d in Zentimetern gemessen wurde.

Zusammenfassung

Die tiefblauen ammoniakalischen Lösungen von Kupfersalzen wurden optisch im Sichtbaren untersucht.

Bei den Kupfer-diäthylendiaminsalzen, die in Wasser als Diaquosalze $[\text{Cu}(\text{en}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_2$ gelöst sind, wird bei Zugabe von Ammoniak allmählich ein Molekül Wasser durch Ammoniak ersetzt und dabei das neue Salz $[\text{Cu}(\text{en}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)]\text{X}_2$ gebildet. Diese Substitution von Wasser durch Ammoniak ist praktisch unabhängig von der Art des Anions; in der 1 n-ammoniakalischen Lösung ist etwa $\frac{1}{4}$, in der 3 n- etwa $\frac{1}{2}$, in der 7 n- $\frac{3}{4}$ des ursprünglichen Salzes umgewandelt.

Von Pyridin lagern sich in der wäßrigen Lösung nur 3 Mol an Kupferchlorid an.

Mit Ammoniak bilden die Kupfersalze zunächst quantitativ Tetramminsalze, die sich bei steigendem Ammoniakgehalt etwa in denselben Prozentteilen wie bei den Äthylendiaminkomplexen in Pentamminsalze umwandeln. Dabei treten die Tetramminsalze unter Umständen in zwei verschieden absorbierenden Formen auf, die sich am besten unter der Annahme erklären lassen, daß bei gewissen Anionen zwar auch der größere Teil als Diaquosalze $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_2$, aber ein kleinerer Teil doch wasserfrei als $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$ gelöst ist.

Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Dezember 1931.

Untersuchungen
über Dynamik und Katalyse der thermischen Bicarbonatzersetzung
 IV. Mitteilung
Versuche über Katalyse des thermischen $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Zerfalls

Von R. STUMPER

Mit 3 Figuren im Text

Im Anschluß an unsere vorhergehenden Untersuchungen, die sich vornehmlich mit dem Reaktionsmechanismus der thermischen Bicarbonatzersetzung in $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ - und $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösungen befassen, wurden umfassende Versuche über die katalytische Beeinflussung dieser Zersetzung ausgeführt. Diese betreffen folgende 5 Teile:

- | | | |
|---|---|----------------------------|
| 1. Einfluß von molekulardispersen Zusätzen | } | Einstoff-
katalysatoren |
| 2. Einfluß von kolloiden Zusätzen | | |
| 3. Einfluß von grobdispersen Zusätzen | | |
| 4. Einfluß von Mehrstoffkatalysatoren | | |
| 5. Versuche zur Deutung der festgestellten katalytischen Wirkung. | | |

Nachstehend werden die wichtigsten Ergebnisse der drei ersten dieser fünf Versuchsreihen kurz mitgeteilt.

Sämtliche Zersetzungsversuche wurden an einer 0,005 n- $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung, mit dem gleichbleibenden Anfangsgehalt an freier Kohlensäure von 220—225 mg/l angestellt. Die Versuchsbedingungen waren dieselben wie früher. Als Maß der Zersetzungsgeschwindigkeit diente die mittlere bimolekulare Geschwindigkeitskonstante, die zwar nicht immer eine befriedigende Konstanz innerhalb eines Zusatzversuches ergab, doch für unsere Zwecke einen hinreichenden Vergleich der Beeinflussung der Zerfallsgeschwindigkeiten gestattet. Als Maßstab der katalytischen Wirkung wurde der Beschleunigungsgrad B und der Hemmungsgrad H nach den Gleichungen:

$$B = \frac{K_1 - K_0}{K_0} \cdot 100 \quad \text{und} \quad H = \frac{K_0 - K_1}{K_0} \cdot 100$$

berechnet, in denen K_1 die Zerfallskonstante der katalysierten und K_0 jene der unbehandelten $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung bedeuten. Der Wert von K_0 war überall der gleiche ($K_0 = 0,1079$).

Die einzelnen Meßergebnisse können aus Platzmangel nicht aufgeführt werden, weshalb wir uns mit der Angabe der ermittelten Zerfallskonstanten und der entsprechenden Beschleunigungs- bzw. Hemmungsgrade begnügen. Auch auf die Wiedergabe der Zersetzungskurven wurde verzichtet und nur von jeder Stoffgruppe ein charakteristisches Schaubild beigelegt.

A. Einfluß von molekulardispersen Zusätzen

Auf den Tabellen 1—4 sind die entsprechenden Versuchsergebnisse wiedergegeben.

Tabelle 1

Salze ein- und zweiwertiger Kationen. Zusatzmenge: 0,1 g wasserfreies Salz pro 100 cm³ Lösung

Salz . . .	NaCl	KCl	KNO ₃	Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	BaCl ₂	MgCl ₂	MgSO ₄
<i>K</i> ₁	0,0850	0,0855	0,0875	0,0430	0,0468	0,0958	0,0397	0,0189
Hemmungsgrad . . .	21,2	20,8	18,9	60,1	56,6	11,2	63,3	82,5

Tabelle 2

Zusatz: Steigende Mengen NaCl

NaCl-Konzentration der Lösung	0,0025 n	0,005 n	0,010 n	0,025 n	0,05 n
<i>K</i> ₁	0,0929	0,0810	0,0803	0,0636	0,0603
Hemmungsgrad	13,9	24,9	25,6	41,1	44,1

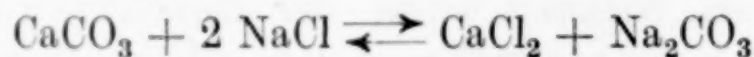
Tabelle 3

Zusatz: steigende Mengen Na₂SO₄

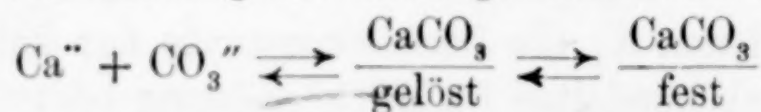
Na ₂ SO ₄ -Konzentration der Lösung	0,0025 n	0,005 n	0,010 n	0,025 n	0,05 n
<i>K</i> ₁	0,0627	0,0493	0,0445	0,0349	0,0231
Hemmungsgrad	41,9	54,3	58,7	67,6	78,6

Bemerkung: Bei den Zusätzen von MgCl₂ und MgSO₄ entstand bereits zu Beginn des Siedens eine Rotfärbung der Lösung durch Phenolphthalein, was auf der Bildung von löslichem MgCO₃ beruht.

Bei den Zusätzen von 0,05 n-NaCl und Na₂SO₄ trat nach 10 und 15 Minuten Siedezeit ebenfalls eine Rotfärbung auf, was auf die umkehrbaren (Global-)Reaktionen:



bzw. auf die Verschiebung des Gleichgewichts der Teilreaktion:



durch Na⁺-, Cl⁻- und SO₄²⁻-Ionen zurückzuführen ist.

Tabelle 4
Zusatz: steigende Mengen CaCl_2

CaCl_2 -Konzentration der Lösung	0,0025 n	0,005 n	0,010 n	0,025 n	0,050 n
K_1	0,1546	0,2299	0,3417	0,5279	0,6739
Beschleunigungsgrad . .	43,3	113,1	216,7	389,2	524,6

Die den Tabellen 2—4 entsprechenden Zersetzungskurven sind auf Fig. 1 wiedergegeben, wobei von den einzelnen NaCl -, Na_2SO_4 -

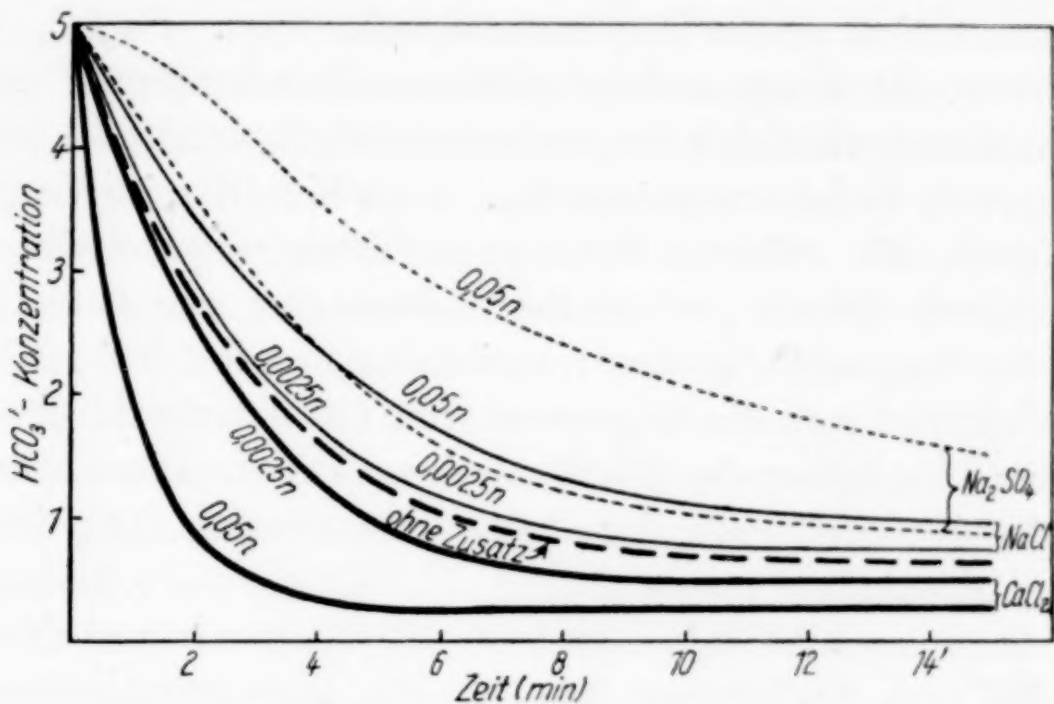


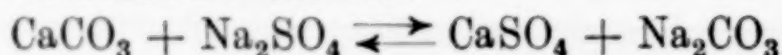
Fig. 1. Einfluß von NaCl , Na_2SO_4 und CaCl_2 auf die thermische Bicarbonatzersetzung

und CaCl_2 -Versuchsreihen jeweils nur die niedrigste und die höchste Konzentration berücksichtigt wurde. Die Zersetzungskurven der anderen Zusatzversuche lagern sich zwischen die entsprechenden äußersten Linienzüge. Die dick gestrichelte Linie ist die $[\text{HCO}_3^-]$ -Zeitkurve der reinen 0,005 n- $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung.

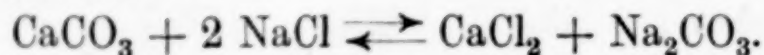
Die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe sind folgendermaßen zusammenzufassen:

1. Die Gegenwart von NaCl , KCl , KNO_3 , Na_2SO_4 und K_2SO_4 in der 0,005 n-Calciumbicarbonat-Lösung bewirkt eine Hemmung der HCO_3^- -Zersetzung. Der von gleichen Zusätzen NaCl , KCl und KNO_3 (0,1 g/100 cm³) hervorgerufene Hemmungsgrad ist für diese Salze praktisch gleich groß ($H \approx 20$). Der Hemmungsgrad der beiden Sulfate Na_2SO_4 und K_2SO_4 ist bei gleicher Zusatzmenge 3mal größer als der der oben angeführten Salze. Dementsprechend ist die Hemmungswirkung sowohl die Folge eines Einflusses des Kations wie des

Anions. Mit der stärkeren Hemmungswirkung des Natriumsulfates kann man die reversible Reaktion:



in Zusammenhang bringen, die nach obigen Befunden ausgeprägter ist, als die Reaktion:



2. Steigende Mengen von NaCl und Na₂SO₄ verzögern in zunehmendem Maße die Bicarbonatzersetzung, wobei die Abhängigkeit der Zersetzungskonstanten bzw. der Hemmungsgrade von der Na-Salzkonzentration einem Exponentialgesetz folgt. Na₂SO₄ bewirkt im Durchschnitt einen zweimal größeren Hemmungsgrad als NaCl.

3. Zusätze der löslichen Magnesiumsalze MgCl₂ und MgSO₄ verzögern die thermische Bicarbonatzersetzung. Auch hier tritt, im Vergleich zu dem Chlorid, die stärkere Hemmungswirkung des Sulfates zutage. Bariumchlorid übt die geringe Zerfallshemmung von $H = 11,2$ aus.

4. Im Gegensatz zu den reaktionshemmenden Na⁺-, K⁺-, Mg⁺⁺- und Ba⁺⁺-Salzen ruft die Gegenwart von Calciumchlorid eine starke Zerfallsbeschleunigung des Bicarbonations hervor. Die Abhängigkeit der Zerfallskonstante von der CaCl₂-Konzentration entspricht einer Exponentialfunktion.

5. In den Ca(HCO₃)₂-Lösungen mit Zusätzen von Na⁺-, K⁺-, Mg⁺⁺-, Ba⁺⁺- u. Ca⁺⁺-Salzen besteht die Konzentrationsbeziehung

$$\sum [\text{Kationen}] > [\text{HCO}_3']$$

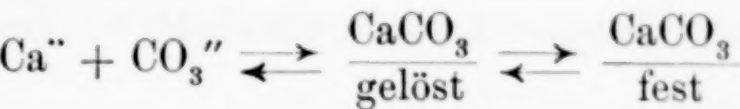
die für die Mehrzahl der natürlichen Wässer zutrifft. In diesem Falle hängen zeitlicher Verlauf und Reaktionsmechanismus der Bicarbonatzersetzung von der Art und der Konzentration der Lösungsgenossen ab und zwar spielen sowohl die Kationen wie die Anionen eine Rolle. Auf Grund der früheren und der vorliegenden Versuche ist anzunehmen, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit der Bicarbonate verlangsamt wird, wenn sich löslichere Carbonate als CaCO₃ bilden und wenn Nebenreaktionen von der Art:



auftreten. Dies ist aber für den vorliegenden Versuch für die Zusätze von Na⁺-, K⁺- und Mg⁺⁺-Salzen der Fall und wird dadurch bestätigt, daß bei den MgCl₂- und MgSO₄-Zusätzen CO₃^{''}-Ionen entstehen, in titrimetrisch gut meßbarer Menge. Bei den Versuchen mit Na⁺-Salzen trat die CO₃^{''}-Bildung erst bei den Zusätzen von 0,05 n und dann auch bloß nach längerer Siededauer auf.

6. Die zerfallsbeschleunigende Wirkung der Ca⁺⁺-Zusätze beruht darauf, daß infolge der erhöhten Ca⁺⁺-Konzentration die CaCO₃-

Bildung und die CaCO_3 -Ausfällung, also die letzte Teilreaktion der $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Zersetzung, beschleunigt werden, wobei gleichzeitig infolge der Löslichkeitsverminderung der ausgeschiedenen CaCO_3 ein entsprechendes Konzentrationsgefälle entsteht. (Verschiebung des Gleichgewichts der Reaktion:



nach rechts.)

B. Einfluß von kolloiden Zusätzen

Über den Einfluß von kolloiden Lösungsgenossen auf die thermische Bicarbonat-Zersetzung können wir uns kurz fassen, da dieses Gebiet in erfolgreicher Weise von E. SAUER¹⁾ bearbeitet wurde. Wir haben einige entsprechende Versuche durchgeführt, weil unsere Fragestellung und unsere Versuchsbedingungen von denen SAUER's abwichen. Als Zusätze wählten wir: Agar-Agar, Dextrin, Gelatine, Gummi arabicum, lösliche Stärke, Gerbsäure und Humussäure. Außerdem wurde eine Reihe von technisch verwerteten Kolloiden wie Kohydrol, Tartrizid, Kespurit, Williams usw. untersucht, über deren Wirkung an anderer Stelle berichtet werden soll. Die Zusatzmengen betrugen 0,1 und 0,4 g pro 100 cm³ 0,005 n- $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung. Bloß bei den Versuchen mit Gerbsäure und Humussäure begnügten wir uns mit dem Zusatz von 0,1 g. Bei diesen Lösungen wurde die Zersetzung gravimetrisch verfolgt, in Ca^{++} filtrierten Flüssigkeiten zur Trockne verdampft, die organischen Stoffe durch konzentrierte HNO_3 zerstört und dann die CaO -Menge gewichtsanalytisch ermittelt wurden. Die gefundenen CaO -Mengen wurden dann in Milliäquivalente umgerechnet.

Tabelle 5.

Zusatz	Agar-Agar		Dextrin		Gummi arab.		Lösl. Stärke		Gelatine	
	0,1 g	0,4 g	0,1 g	0,4 g	0,1 g	0,4 g	0,1 g	0,4 g	0,1 g	0,4 g
K_1	0,0958	0,0383	0,0770	0,0765	0,0920	0,0497	0,1003	0,0433	0,1144	0,0760
Hemmungsgrad	11,2	64,5	28,6	29,1	14,7	53,9	7,0	59,9	(B = 6,0)	29,7

Tabelle 6.

Zusatz	Gerbsäure (0,1 g/100 cm ³)	Humussäure (0,1 g/100 cm ³)
K_1	0,0377	0,0611
Hemmungsgrad	65,1	43,4

¹⁾ E. SAUER u. F. FISCHER, Z. angew. Chemie 40 (1927), 1176; E. SAUER, Vom Wasser II. Bd. Verlag Chemie 1928. E. SAUER, Mitt. d. Verein. Großkesselbes. 1931, Nr. 32, S. 144.

Fig. 2 veranschaulicht die HCO_3' -Zeitkurven in Gegenwart einiger Kolloide. Die vorliegenden Untersuchungen gestatten nur einen rohen Einblick in die entsprechenden, sehr verwickelten Zersetzungsvorgänge. Es trat z. B. verschiedentlich eine Diskrepanz zwischen den HCO_3' - und den Ca'' -Werten auf, indem die CaCO_3 -Ausscheidung stärker verlangsamt wurde, als die HCO_3' -Zersetzung. Dieser

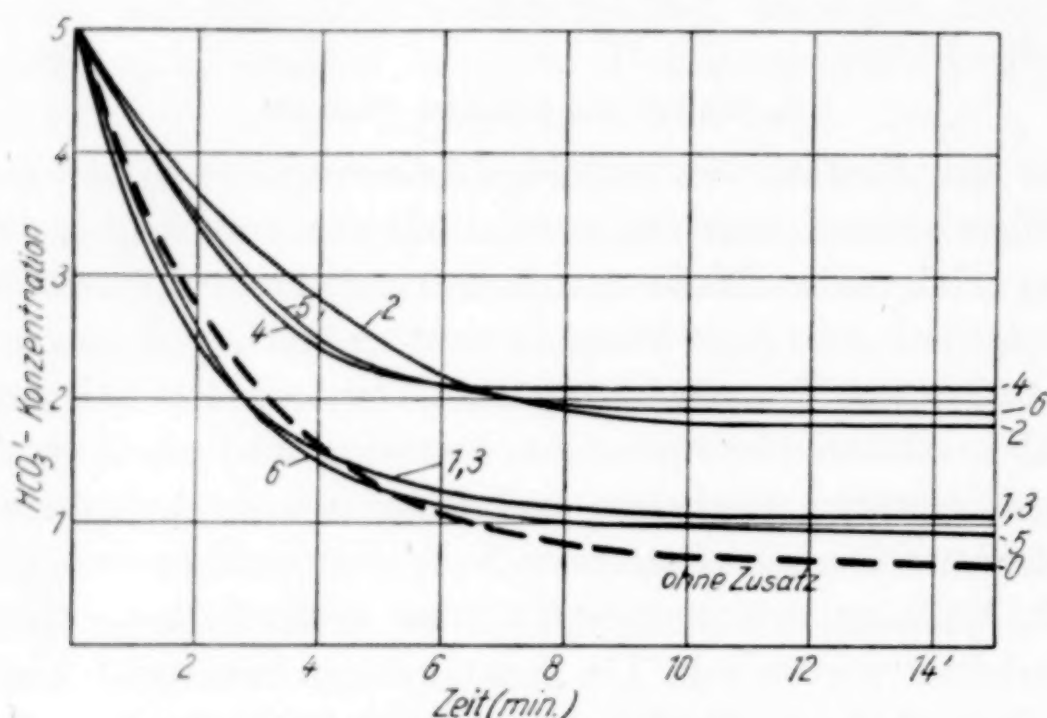


Fig. 2. Einfluß von organischen Kolloiden auf die thermische Bicarbonatzersetzung

Kurve 0: ohne Zusatz (Vergleichskurve)

„ 1: Zusatz: Agar-Agar, 0,1/100 cm^3

„ 2: Zusatz: Agar-Agar, 0,4/100 cm^3

„ 3: Zusatz: Gummi arabicum, 0,1 g/100 cm^3

„ 4: Zusatz: Gummi arabicum, 0,4 g/100 cm^3

„ 5: Zusatz: lösliche Stärke, 0,1 g/100 cm^3

„ 6: Zusatz: lösliche Stärke, 0,4 g/100 cm^3

Die Kurven 1 und 3 sind praktisch identisch

Befund zeigt sich ziemlich allgemein bei den Zersetzungsversuchen in Gegenwart von organischen Kolloiden. Abgesehen von dem Titrationsfehler durch Kolloide, ist dieser Befund dadurch zu erklären, daß die Entstehung der festen Phase (CaCO_3) in gewissen Grenzen in bestimmten Teilstadien abgebremst wird, was physikalisch-chemisch auf der Beeinflussung der Kristallisationsgeschwindigkeit und der Keimbildungsgeschwindigkeit durch Kolloide beruhen oder in der Stabilisierung der entstehenden festen Phase in einem feindispersen Gebiet des bekannten FREUNDLICHschen Schemas seinen Ausdruck haben dürfte. Die Hemmungswirkung der Gerbsäure und der Humus-säure war von den untersuchten Kolloiden am ausgeprägtesten. Die

Reihenfolge steigender Verzögerung des HCO_3' -Zerfalls war folgende:

Zusatz: 0,1 g/100 cm ³	0,4 g/100 cm ³	Zusatz: 0,1 g/100 cm ³	0,4 g/100 cm ³
Gelatine	Dextrin	Gummi arabicum	Stärke
Stärke	Gelatine	Dextrin	Agar-Agar
Agar-Agar	Gummi arabicum		

Bemerkenswert war der Befund, daß die erreichten HCO_3' - (und Ca'')-Endkonzentrationen ausnahmslos höher lagen, als bei den reinen $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösungen. Die Wirkung der Gelatine war insofern auffallend, als eine Phenolphthalein-Alkalität auftrat. Beim Kochen entsprechender Gelatinelösungen in destilliertem Wasser oder in Gegenwart von CaCO_3 -Pulver, trat keine Rotfärbung auf, so daß angenommen werden muß, daß während der $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Zersetzung in Gegenwart von Gelatine basische Stoffe, wahrscheinlich Verbindungen von Gelatine-Abbauprodukten und Ca'' -Ionen, entstehen. Bei Zusatz von organischen Kolloiden beginnt die Carbonatfällung in siedendem Wasser sofort, jedoch bleibt sie unvollständig. Die einzelnen organischen Kolloide zeigen eine verschiedene Wirkung, wobei diese auch von der $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Konzentration abhängig ist. Unsere Schlußfolgerung lautet, in Übereinstimmung mit den Befunden SAUER's, daß der Einfluß von organischen Kolloiden auf die thermische Bicarbonatzersetzung in einer Zerfallshemmung besteht, die als eine Folge sehr verwickelter, chemischer, kolloidaler und physikalischer Vorgänge anzusehen ist. Die Versuche mit organischen Kolloiden werden fortgesetzt unter gleichzeitiger Berücksichtigung der HCO_3' - und Ca'' -Konzentrationen.

Die Wirkung anorganischer Gele wurde an Silicagel, Ferrihydratgel und Nickelhydratgel untersucht. Silicagel (0,1 g) ergab einen Hemmungsgrad von 19,4. Bei längerer Siedezeit bildet sich dabei hydrolysiertes Calciumsilicat. Eisen- und Nickelhydroxydgel (Zusatzmenge entsprechend 0,1 g Metall) riefen dagegen eine Zerfallsbeschleunigung ($B = 28,6$) hervor.

C. Einfluß von grobdispersen Zusätzen

Die Zusätze lagen im allgemeinen in handelsüblicher Form (chemisch rein, pro analysi) vor und wurden vor dem Gebrauch auf die einheitliche Korngröße $< 0,06$ mm gebracht. Mit jedem Zusatz wurde zunächst ein Vorversuch gemacht, zwecks Feststellung, in welchem Maße durch den Zusatz die Ausgangsalkalität sich veränderte.

Traten solche Änderungen ein, so wurde der jeweilig gefundene Wert auf die Ausgangskonzentration 5 umgerechnet, was aber bloß bei einigen Stoffen der Fall war.

Auf den nachstehenden Tabellen sind die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zusammengestellt und zur besseren Übersicht nach Stoffgruppen geordnet. (Zusatzmenge: 0,1 g/100 cm³).

Tabelle 7.
Zusatz: Metallpulver

Zusatz	Kupfer	Uran	Eisen	Nickel	Platin
K_1	0,2357	0,0709	0,1229	0,1514	0,1538
Beschleunigungsgrad .	118,4	—	13,9	40,3	42,5
Hemmungsgrad . . .	—	34,3	—	—	—

Uran bewirkt eine Zerfallshemmung, die anderen Metalle eine Beschleunigung in folgender Reihenfolge steigenden Wirkungsgrades: Eisen—Nickel—Platin—Kupfer.

Tabelle 8.
Zusatz: Oxyde zwei- und dreiwertiger Metalle

Zusatz	CoO	CuO	FeO	PbO	ZnO	Al ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃
K_1	0,1359	0,1523	0,1329	0,1113	0,1238	0,1328	0,1036	0,1399	0,1793	0,1579
Beschleunigungsgrad .	25,9	41,1	23,2	3,1	13,8	23,1	—	29,7	66,2	46,3
Hemmungsgrad . . .	—	—	—	—	—	—	4,0	—	—	—

Von diesen Zusätzen bewirkte Bi₂O₃ eine schwache Zerfallshemmung; die anderen Oxyde eine Beschleunigung in folgender Reihenfolge zunehmender Wirkung: PbO—ZnO—Al₂O₃—FeO—CoO—Cr₂O₃—CuO—Sb₂O₃—Fe₂O₃. Die Ausbildungsform spielt dabei eine Rolle, denn feinschuppiger Eisenglanz (Fe₂O₃) ergab im Gegensatz zu reinem Fe₂O₃-Pulver einen Beschleunigungsgrad von 18,6.

Tabelle 9
Zusätze: Oxyde vierwertiger Metalle und Wolfram-6-oxyd

Zusatz	PbO ₂	MnO ₂	TiO ₂	SnO ₂	UO ₂	WO ₃
K_1	0,1390	0,1345	0,0907	0,1355	0,070	0,4637
Beschleunigungsgrad . .	28,8	24,6	—	25,6	—	329,7
Hemmungsgrad	—	—	15,9	—	35,1	—

TiO₂ und UO₂ ergaben eine Abnahme der Zersetzungsgeschwindigkeit. Die Wirkung der anderen Zusätze nahm in folgender Reihenfolge zu: MnO₂—SnO₂—PbO₂—WO₃. Hiervon fällt das Wolfram-

6-oxyd vollkommen aus der Reihe, was auf seinen Säurecharakter zurückzuführen ist. Tatsächlich trat während des Versuches ein zunehmender Farbumschlag der gelben Wolframsäure in weißes Calciumwolframat ein.

Tabelle 10
Zusatz: Carbonate

Zusatz	CaCO_3				FeCO_3	NiCO_3	CoCO_3	MnCO_3	PbCO_3
	I 0,1	II 0,1	I 0,5	II 0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1 g
K_1	0,1987	0,2225	0,1916	0,2268	0,1296	0,1023	0,1507	0,1990	0,1360
Beschleunigungsgrad .	84,1	106,3	77,6	110,2	20,1	—	39,7	84,4	26,0
Hemmungsgrad	—	—	—	—	—	5,2	—	—	—

CaCO_3 I war rund 2—5mal gröber als CaCO_3 II, obwohl beide Präparate eine Korngröße unter 0,06 mm hatten. Die beschleunigende Wirkung von FeCO_3 , CoCO_3 und PbCO_3 liegt in derselben Größenordnung wie die der Mehrzahl der Oxyde ($B = 10\text{—}40$). Calcium- und Mangancarbonat haben eine stärkere zerfallsfördernde Wirkung, wobei der Einfluß der Zusatzmenge bei ersterem keine Rolle spielt. Die zerfallsbeschleunigende Wirkung des CaCO_3 gilt nach den Versuchen von J. E. ORLOW auch für die HCO_3' -Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur. Nickelcarbonat hemmt in geringem Maße die HCO_3' -Zersetzung.

Tabelle 11
Zusätze: Calciumsulfat, Calciumphosphat, Calciumaluminat und Bariumsulfat

Zusatz	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CaSO_4	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$	BaSO_4	
					I	II
K_1	0,2445	0,2808	0,1202	0,2625	0,1574	0,1660
Beschleunigungsgrad	126,6	160,2	11,4	143,2	45,9	52,0

Die zerfallsbeschleunigende Wirkung dieser Zusätze steigt in folgender Reihenfolge: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — BaSO_4 — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$ · CaSO_4 . Calciumsulfat wurde als Dihydrat und als Anhydrit zugegeben, letzterem kommt der höhere Einfluß zu. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ löste sich vollständig, CaSO_4 dagegen nur teilweise. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gehört daher eigentlich zu den molekulardispersen Zusätzen. BaSO_4 I wurde aus einer BaCl_2 -Lösung mit H_2SO_4 , BaSO_4 II aus einer H_2SO_4 -Lösung mit BaCl_2 gefällt.

Tabelle 12

Zusatz: Kohlenstoff bzw. hochmolekulare Kohlenwasserstoffe

Zusatz	Fusit	Vitrit	Aktive Kohle				Graphit	Koks
			I	II	III	IV		
K_1	0,2882	0,3205	0,2243	0,1327	0,2103	0,1488	0,3393	0,2232
Beschleunigungsgrad . .	167,1	197	107,9	23	94,5	37,9	214,5	106,9

Vergleiche hierzu Fig. 3

Fusit und Vitrit entstammen der Saarkohle von der Heydt. Die aktiven Kohlen I—III verdanke ich dem Entgegenkommen von Herrn Professor Dr. E. BERL, Darmstadt, dem ich auch an dieser Stelle für seine Liebenswürdigkeit meinen besten Dank auszusprechen

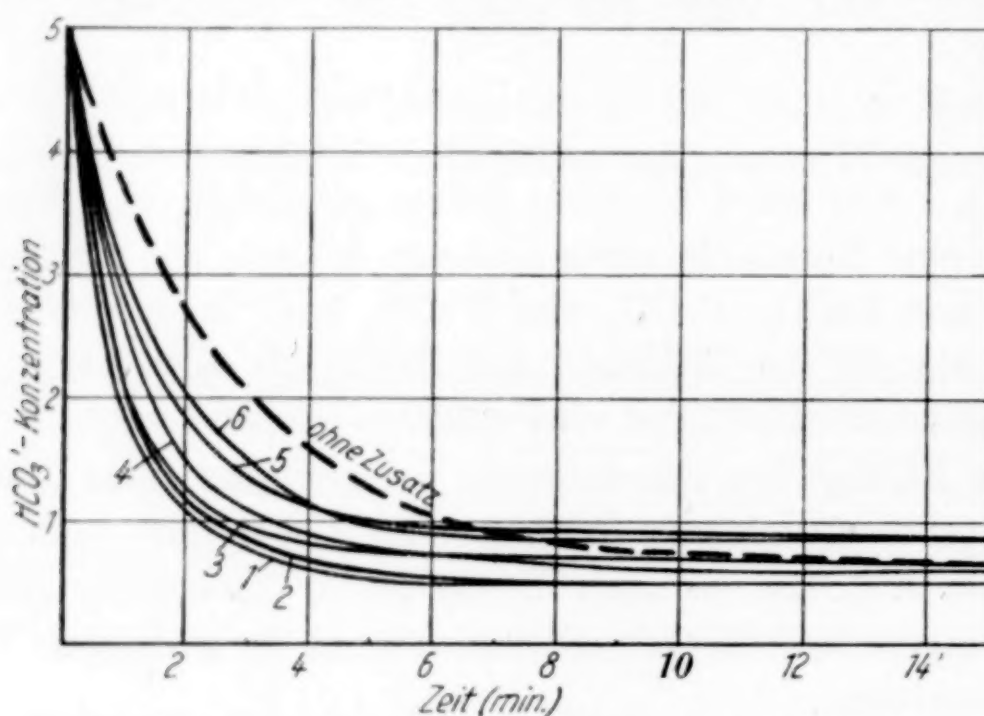


Fig. 3. Einfluß von verschiedenen Kohlenarten auf die thermische Bicarbonatzersetzung

- Kurve 1: Zusatz: Vitrit oder Graphit 0,1 g/100 cm³
 „ 2: Zusatz: Fusit 0,1 g/100 cm³
 „ 3: Zusatz: A-Kohle I und Koks 0,1 g/100 cm³
 „ 4: Zusatz: A-Kohle III 0,1 g/100 cm³
 „ 5: Zusatz: A-Kohle II 0,1 g/100 cm³
 „ 6: Zusatz: A-Kohle IV 0,1 g/100 cm³

Kurve 3 entspricht der Zersetzung in Gegenwart von A-Kohle I und von Koks

habe. A-Kohle IV ist MERCK'sche Gasabsorptionskohle. Graphit lag in einer unbestimmten Handelsform vor. Die 4 Kohlenarten hatten folgende Eigenschaften:

	Fusit	Vitrit	Graphit	Koks
Feuchtigkeit	0,36	1,20	1,20	0%
Asche	1,60	1,84	63,04	12,4
Spez. Gewicht	1,389	1,250	2,778	2,033

Von diesen 4 Kohlenarten übt der Graphit die höchste Beschleunigungswirkung auf die thermische HCO_3 -Zersetzung aus, dann folgen Vitrit, Fusit und Koks.

Die A-Kohlen II und IV besaßen eine Eigenalkalität, die Proben I und III dagegen nicht. Letztere waren viel aktiver hinsichtlich der Beschleunigungswirkung als erstere. Zum Schluß sei angegeben, daß reine Kieselsäure einen Hemmungsgrad von 7,4 (neben Calciumsilicatbildung) und Kaolin einen Beschleunigungsgrad von 15,1 aufwiesen.

Die Versuche, mit Hilfe grobdispenser Zusätze eine Beeinflussung der thermischen Bicarbonatzersetzung in der Siedehitze herbeizuführen, waren, wie man sieht, recht erfolgreich. Die Ergebnisse sind folgendermaßen zusammenzufassen:

1. Zerfallshemmend wirkten die grobdispersen Zusätze: Bi_2O_3 — NiCO_3 — SiO_2 — TiO_2 —Uran— UO_2 , in der Reihenfolge steigender Hemmungsgrade geordnet.

2. Die übrigen untersuchten Zusätze lassen sich hinsichtlich ihrer zerfallsbeschleunigenden Wirkung in folgende Gruppen einordnen:

Beschleunigungs- grad	Katalysatoren	Anzahl
0— 20	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — PbO — ZnO — Fe —Kaolin—Eisenglanz .	6
20— 40	FeCO_3 — COCO_3 — PbCO_3 — ZnO_2 — MnO_2 — PbO_2 — COO — FeO — Al_2O_3 — Cr_2O_3 —A-Kohlen II u. IV .	12
40— 60	BaSO_4 — CuO — Sb_2O_3 — Ni — Pt	5
60—100	CaCO_3 — MnCO_3 — Fe_2O_3 —A-Kohle III	4
100—150	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$ — CaCO_3 — Cu —A-Kohle I— Koks	6
150—200	CaSO_4 —Fusit—Vitrit	3
200—300	Graphit	1
300—400	WO_3	1

Bei 27 der angegebenen 38 grobdispersen positiven Katalysatoren liegt der Beschleunigungsgrad zwischen 0 und 100, bei 9 zwischen 100 und 200 und bloß bei 2 oberhalb 200. Eine typische katalytische Wirkung liegt wohl nur bei den Metallen, dem Calciumcarbonat und den Kohlen vor. Es bleibt zu untersuchen, in welchem Maße chemische Umsetzungen bei den anderen Zusätzen eine Rolle spielen, gleichwie es zu prüfen ist, in welchem Maße die Zerfallsbeschleunigung durch Veränderungen des Bewegungszustandes und der Dampfblasengröße und -anzahl der siedenden Lösung infolge der Zusätze (Siederleichterer) bedingt wird. Es ist verfrüht, die obigen Stoffe ohne weiteres als Katalysatoren der HCO_3 '-Zersetzung anzusprechen.

Zusammenfassung

Es wurde der Einfluß von molekulardispersen und kolloiden Lösungsgenossen, sowie von grobdispersen Zusätzen auf die thermische Zersetzung einer 0,005 n- $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung untersucht.

Die Schlußfolgerungen, die sich aus den vorliegenden Untersuchungen hinsichtlich des Reaktionsmechanismus der Bicarbonatzersetzung überhaupt ergeben, werden später zusammenfassend erörtert werden. Es sei jedoch jetzt schon bemerkt, daß das Bild des Zerfallsmechanismus, wie es sich auf Grund der in Mitteilung I dargelegten Untersuchungen ergab — und das im allgemeinen eine Vertiefung und Erweiterung der Ansichten von F. MEUNIER¹⁾, abgesehen von den grundsätzlichen Verschiedenheiten, ist — noch in verschiedenen Punkten einer Ergänzung bedarf. Jedenfalls sind die in den Mitteilungen II—IV geschilderten Untersuchungsergebnisse so zu erklären, daß bestimmte Teilreaktionen der Gesamtumsetzungen sinnfällig gemacht werden, was einer partiellen Isolierung dieser Teilvorgänge gleichkommt. Die Hauptergebnisse der vorliegenden IV. Mitteilung lauten:

1. Die Gegenwart von NaCl , KCl , KNO_3 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , BaCl_2 , MgCl_2 und MgSO_4 bewirkt eine Hemmung des HCO_3' -Zerfalls, wobei der Hemmungsgrad der Sulfate größer ist als derjenige der Chloride. Mit steigender NaCl - und Na_2SO_4 -Konzentration nimmt die HCO_3' -Zerfallsgeschwindigkeit in der 0,005 n- $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung gemäß einer Exponentialfunktion ab.

2. Calciumchlorid bewirkt eine starke Zerfallsbeschleunigung der Bicarbonationen; das gleiche gilt für Calciumsulfat.

3. Organische Kolloide, wie Agar-Agar, Dextrin, Gummi arabicum, Stärke, Gelatine, Tannin und Humussäure verzögern, in Übereinstimmung mit den Befunden von Professor E. SAUER, die thermische Bicarbonatzersetzung.

4. Von 44 untersuchten grobdispersen Katalysatoren üben 38 Stoffe eine Beschleunigung, 6 Zusätze eine Hemmung der thermischen Bicarbonatzersetzung aus. Als wirksamste Zerfallsbeschleuniger sind verschiedene Kohlenarten: A-Kohle, Graphit, Koks, Fusit und Vitrit, ferner Calciumcarbonat und Kupfer anzuführen. Die größte Zerfallsbeschleunigung übt Wolfram-6-oxyd infolge seines Säurecharakters und der entsprechenden Calciumwolframatbildung aus.

¹⁾ F. MEUNIER, Chim. et Ind. 25. Sonder-Nr. 3 (1931), 515.

Die Ergebnisse der Untersuchungen mit Mischkatalysatoren u. a. m. werden später dargelegt werden.¹⁾

¹⁾ Berichtigung. In den drei ersten Mitteilungen [Z. anorg. u. allg. Chem. **202** (1931)] sind folgende Druckfehler zu berichtigen:

Seite 288, Zeile 14 von oben: Enthärtungsreaktionen statt Enthärtungsreaktion.

„ 233, „ 19 von unten: den statt dem.

„ 235, „ 14 von oben: Grobdispersoide statt Erstdispersoide.

„ 236, „ 20 von oben: Ruhezustand statt Ruhezustano.

„ 243, „ 2 von unten: Bicarbonatzersetzung statt Bicarbonatkonzentration.

„ 244, „ 3 von oben: Zeitgesetz statt Leitgesetz.

„ 255, „ 10 von unten: $\frac{1}{4,8} \cdot 10^4 \approx 2000$ statt 48000.

„ 259, „ 19 von unten: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ statt $\text{Cu}(\text{HCO}_3)_2$.

„ 264, Figur 1: Die Ordinatenbezeichnung lautet 2, 4, 6, 8 und 10 statt 1, 2, 3, 4 und 5.

„ 271, Zeile 1 von oben: K-Bestimmung statt R-Bestimmung.

Esch-Belval (Luxemburg), Chemisch-metallographische Versuchsanstalt der Hütte Rothe Erde.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Dezember 1931.

Eine neue Synthese des Kupferaluminats, CuAl_2O_4

Von SVEN HOLGERSSON

Bei der synthetischen Darstellung von Spinellen haben sich mehrere Methoden bewährt. Die allgemein verwendbare und gewöhnlichste Methode ist ein Synthetisieren durch direktes Zusammenschmelzen der Oxydkomponenten, wobei im allgemeinen ein Flußmittel zugesetzt wird. Als Flußmittel haben besonders Borsäure (bei den bekannten EBELMEN'schen Synthesen¹⁾ oder Kaliumchlorid, eventuell Natriumchlorid (z. B. bei Spinellsynthesen des Verfassers²⁾) Verwendung gefunden. Durch das Flußmittel wird der Masse eine größere Beweglichkeit erteilt und deshalb die Wahrscheinlichkeit erhöht, daß Körner verschiedener Art zusammentreffen und miteinander reagieren können.³⁾

In vereinzelten Fällen, wo z. B. eine Nebenreaktion zwischen einer Oxydkomponente und dem Flußmittel verlaufen kann, muß man oft auf die Verwendung eines Flußmittels verzichten, und die Reaktion durch direktes Zusammenschmelzen der Komponenten im festen Zustande zustande kommen lassen. Um aber die Reaktion zwischen den Oxydkörnern zu erleichtern und zu beschleunigen und einen Umsatz so vollständig wie möglich zu erreichen, muß man

¹⁾ J. EBELMEN, Ann. chim. Phys. [3] **22** (1848), 211; [3] **33** (1851), 34.

²⁾ S. HOLGERSSON, Lunds Universitets Årsskrift. N. F. Avd. [2] **23** (1927), Nr. 9; Z. anorg. u. allg. Chem. **192** (1930), 123; **198** (1931), 69.

³⁾ Anmerkung. Ein Zusatz einer reichlichen Menge Flußmittel, z. B. KCl, kann mitunter auch ein Oxyd, das als Komponente in die Schmelze eingeht, vor Oxydation schützen, indem sich beim Schmelzen eine flüssige, deckende und schützende Schicht von KCl bildet. Bei Erhitzungen von MnO mit anderen Oxyden, wie Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 usw., schützt auf diese Weise eine KCl-Schicht das MnO vor Oxydation, auch wenn die Oxydmischung mehrere Stunden bei 800—900° geglüht wird. Bei Erhitzungen von bzw. Oxydkomponenten mit einem reichlichen Zusatz von Flußmittel ist es auf diese Weise gelungen, u. a. die Mn-Verbindungen $\text{MnAl}_2\text{O}_4(\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$, $\text{MnFe}_2\text{O}_4(\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_4)$, $\text{MnCr}_2\text{O}_4(\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3)$ und $\text{Mn}_2\text{TiO}_4(2\text{MnO} \cdot \text{TiO}_2)$, alle vom Spinelltypus, darzustellen. Der Zusatz von KCl hat hier somit eine zweifache Aufgabe, teils als Flußmittel die Reaktion zu beschleunigen, teils als deckende, schützende Schicht die Oxydation des MnO zu verhindern.

Sorge für ein gutes Umrühren der Oxydmischung tragen, am besten nach Art eines Zermahlens.

Ohne Anwendung eines Flußmittels ist aus dem oben angegebenen Grunde das Kupferaluminat, CuAl_2O_4 ¹⁾ und auch das Kupferferrit, CuFe_2O_4 , durch direktes Erhitzen der Oxydkomponenten synthetisiert worden.²⁾ Eine Reaktion zwischen CuO und Al_2O_3 bzw. CuO und Fe_2O_3 tritt zwar sehr leicht ein, aber ein Teil des CuO wird durch eine Nebenreaktion³⁾ der Aluminatbildung bzw. der Ferritbildung entzogen. Was zunächst das Kupferaluminat betrifft, so zeigt eine genaue Untersuchung, daß das nach dem obenerwähnten Verfahren dargestellte Glühprodukt eine bedeutend geringere Homogenität besitzt, als sonst bei anderen synthetisierten Spinellen, wo die Reaktion im Schmelzfluß vor sich gegangen ist. Eine röntgenographische Untersuchung des Glühproduktes (bei fast allen Röntgenuntersuchungen von Glühpräparaten kommt nur die DEBYE-SCHERRER'sche Methode [Pulvermethode] in Frage, da es sich hier um mikrokristalline Reaktionssubstanzen handelt) gibt ein Photogramm mit diffusen, verwaschenen Interferenzlinien, was auf eine sehr geringe Korngröße des Pulvers schließen läßt. Die Struktur des Kupferaluminats konnte allerdings, trotz der diffusen Ausbildung der Interferenzen, eindeutig bestimmt werden, es ergab sich ein Spinellgitter, wo a (die Kantenlänge des Elementarkubus) = $8,07 \text{ \AA}$.⁴⁾

Für die Synthetisierung des Cu-Aluminats und auch anderer Spinelle habe ich weitere Methoden geprüft.⁵⁾ Es hat sich dabei gezeigt, daß sich entsprechende Salze, die sich beim Glühen leicht in Oxyde spalten, oft gut bei der Spinell Darstellung verwenden lassen. Durch Erhitzen von Nitraten sind so im hiesigen Institut eine Reihe früher nicht bekannter Kobaltite⁶⁾ (vom Spinelltypus) dargestellt

¹⁾ Dieses Aluminat ist zuerst von HEDVALL und HEUBERGER [Z. anorg. u. allg. Chem. 116 (1921), 137] dargestellt und beschrieben worden. CuO und Al_2O_3 wurden in den molekularen Verhältnissen 1:1, 1:2 und 2:1 bei etwa 900° erhitzt. Bei den Mol.-Verhältnissen 1:2 und 2:1 ließ sich aber ein entsprechender Überschuß von Al_2O_3 und CuO erkennen. Nur in dem Gemisch 1:1 wurde ein annähernd homogenes Produkt erhalten.

²⁾ S. HOLGERSSON, l. c. (1927), 75 u. 84.

³⁾ G. KRÜSS, Ber. 17 (1884), 2593.

⁴⁾ S. HOLGERSSON, l. c. (1927).

⁵⁾ Über die Fällungsmethode vgl. z. B. S. HOLGERSSON, l. c. (1927), 81. Bei der Darstellung von beispielsweise CoFe_2O_4 kann man $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ in äquivalenten Mengen durch Alkali fällen. Der Niederschlag wird ausgewaschen und geglüht.

⁶⁾ S. HOLGERSSON-KARLSSON, Z. anorg. u. allg. Chem. 183 (1929), 383.

worden. Die Nitrate wurden in Wasser gelöst, eingedampft und geglüht.

Das Kupferaluminat, CuAl_2O_4 , läßt sich auch in ähnlicher Weise aus zwei oxydspaltenden Salzen synthetisieren, z. B. aus Kupfernitrat und Aluminiumsulfat. — $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 1 Mol von jedem wurden für die Darstellung in Wasser gelöst, eingedampft und im Pt-Tiegel im elektrischen Ofen 5 Stunden bei 950° geglüht. Das Glühprodukt, ein braunes Pulver, wurde auch röntgenographisch untersucht, das Photogramm zeigt scharfe, gut meßbare Interferenzlinien; die einzelnen Kristallkörner der Glühmasse sind viel größer im Vergleich zu der Ausbildung der Kristalle der Glühsubstanz, die aus der reinen Oxydmischung entstanden sind. Diese hier angegebene Synthetisierungsmethode ist also in gewissen Fällen mit Vorteil zu verwenden und ist, wie es scheint, derjenigen Methode vorzuziehen, wo die Oxydkomponenten direkt im festen Zustande (ohne Flußmittel) reagieren. Vorausgesetzt wird, daß die Reaktionstemperatur in beiden Fällen dieselbe ist. Die Reaktionstemperatur spielt nämlich eine sehr wichtige Rolle für den Verlauf der Reaktion. Steigerung der Temperatur hat zur Folge, daß gleichartige Gitterstücke zu einem Gitter zusammentreten, sog. Rekristallisation; auch steigt mit der Temperatur die Durchdringungsfähigkeit ungleichartiger Gitter, und zwar in demselben Maße, wie die Amplituden der Atomschwingungen in den Gittern größer werden. Die Durchdringungsgeschwindigkeit bestimmt also den Umsatz in dem pulverförmigen Gemenge — größere Durchdringungsgeschwindigkeit hat einen größeren Umsatz zur Folge. — In diesem Zusammenhang will ich erwähnen, daß V. M. GOLDSCHMIDT¹⁾ ein Schmelzverfahren ausprobiert hat zur Herstellung von großen Kristallindividuen. Die Oxyde werden beim Umschmelzen oder bei der Synthetisierung von Verbindungen und Mischkristallen in der Form einer Pastille (nur ganz geringe Stoffmengen sind nötig) in einer Acetylen-Sauerstoffgebläseflamme bei sehr hoher Temperatur geschmolzen. Seine Methode hat sich als ausgezeichnet erwiesen durch die dabei immer erzeugten homogenen Schmelzprodukte. Eine Bedingung bei der Verwendung dieser Hochtemperatur-Schmelzmethode ist, daß die Oxyde bei diesen hohen Temperaturen noch stabil sind und sich nicht verflüchtigen oder dissoziieren oder in andere Oxydstufen übergehen. Viele von den synthetisch wichtigsten Oxyden haben auch eine große Temperaturstabilität, wie z. B. MgO

¹⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, IV, S. 7. Oslo 1925.

(Schmelzpunkt etwa 2700°), CaO (Schmelzpunkt 2570°), Al_2O_3 (Schmelzpunkt 2050°) usw. — Es gibt jedoch Oxyde, die schon bei relativ niedriger Temperatur instabil sind; CuO ist instabil bei etwa 1000° . Zwischen 1000° und 1100° wird es nämlich sehr rasch in Kupferoxydul, Cu_2O , zersetzt. Bei dem Zusammenschmelzen von CuO mit anderen Oxyden darf, um die Bildung des Cu_2O zu vermeiden, die Temperatur nicht über 1000° getrieben werden; ein Schmelzen bei sehr hoher Temperatur ist in diesem Falle somit ausgeschlossen.

 CuAl_2O_4 . Fe-Antikathode

J	$A_{\text{kor.}}$	$\sin \varphi$	$\sin^2 \varphi$	$\frac{\sin^2 \varphi}{\sum h^2}$	h, k, l	a
ss	34,6	0,33972	0,1154	0,0144	(220)	8,053
ss	36,8	0,36049	0,1300	0,0118	(311) β	8,063
sst	40,9	0,39843	0,1587	0,0144	(311)	8,052
st	50,0	0,48038	0,2305	0,0144	(400)	8,054
s	60,0	0,56554	0,3198	0,0118	$\left\{ \begin{smallmatrix} 511 \\ 333 \end{smallmatrix} \right\} \beta$	8,052
st	62,7	0,58779	0,3455	0,0144	422	8,062
sst	67,1	0,62279	0,3879	0,0144	$\left\{ \begin{smallmatrix} 511 \\ 333 \end{smallmatrix} \right\}$	8,070
sst	74,3	0,67765	0,4592	0,0143	(440)	8,075
ss	79,2	0,71288	0,5082	0,0118	(533) β	8,061
s	85,9	0,75836	0,5758	0,0144	(620)	8,067
st	90,2	0,78564	0,6172	0,0144	(533)	8,073
st	98,1	0,83215	0,6925	0,0144	(444)	8,053
sst	111,0	0,89672	0,8041	0,0144	(642)	8,072
sst	116,6	0,92010	0,8466	0,0143	$\left\{ \begin{smallmatrix} 553 \\ 731 \end{smallmatrix} \right\}$	8,075
st	122,3	0,94094	0,8853	0,0118	$\left\{ \begin{smallmatrix} 555 \\ 751 \end{smallmatrix} \right\} \beta$	8,066
st	128,0	0,95872	0,9191	0,0144	800	8,071

Mittelwert: $a = 8,064 \text{ \AA}$

In der obigen Tabelle befindet sich das berechnete Röntgenphotogramm des aus Kupfernitrat und Aluminiumsulfat dargestellten Kupferaluminats, CuAl_2O_4 . Bei der Aufnahme wurde Fe-Strahlung verwendet ($\text{Fe-K}_\alpha = 1,9345 \text{ \AA}$, $\text{Fe-K}_\beta = 1,7527 \text{ \AA}$). Das Photogramm weist Reflexionen von relativ großen Kristallindividuen auf und enthält, wie aus der Tabelle zu ersehen ist, alle die charakteristischen Interferenzen des Spinellgitters. Die Kantenlänge des Elementarkubus, als Mittelwert aus sämtlichen Reflexionen im Photogramme berechnet, ist $a = 8,064 \text{ \AA}$. Das hieraus berechnete Molekularvolumen des Kupferaluminats ist $65,5 \text{ \AA}^3$. Der Wert des Gitterparameters a ist in guter Übereinstimmung mit dem von mir früher gefundenen Wert $a = 8,07 \text{ \AA}$.

Lund, Geologisch-Mineralogisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Januar 1932.

Synthese und röntgenographische Untersuchung von Nickelchromit, NiCr_2O_4

Von SVEN HOLGERSSON

Das Nickelchromit¹⁾ scheint zuerst von ELLIOT²⁾ dargestellt worden zu sein. PERSOZ³⁾ berichtet, er habe beim Glühen von Metallchromaten eine Reihe Chromite, u. a. auch das Nickelchromit, dargestellt. GUERTLER⁴⁾ verwendete Metaborate (Natriummetaborat) als Lösungsmittel bei Erhitzung von Metalloxyden und soll u. a. auch die Verbindung $\text{NiO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ kristallisiert erhalten haben.

Ich selbst habe die Verbindung durch Erhitzen der Oxydkomponentmischung (1 Mol NiO und 1 Mol Cr_2O_3) mit Verwendung von KCl oder auch B_2O_3 als Flußmittel erhalten.⁵⁾ Die innig ge-

¹⁾ Früher sind folgende Chromspinelle untersucht worden: ZnCr_2O_4 , MnCr_2O_4 , CoCr_2O_4 , Chromit (FeCr_2O_4), MgCr_2O_4 und CdCr_2O_4 . S. HOLGERSSON, Röntgenographische Untersuchungen der Mineralien der Spinellgruppe und von synthetisch dargestellten Substanzen vom Spinelltypus, Lunds Universitets Årsskrift. N. F. Avd. [2], 23 (1927) 77 u. 45, Nr. 9. Röntgenographische Untersuchungen einiger synthetisch dargestellten Chromspinelle. Z. anorg. u. allg. Chem. 192 (1930), 123 (MgCr_2O_4 und CdCr_2O_4).

²⁾ R. ELLIOT, On the magnetic combinations etc. Diss. Göttingen 1862.

³⁾ J. PERSOZ, Compt. rend. 53 (1861), 69.

⁴⁾ W. GUERTLER, D.R.P. Nr. 182200 (Chem. Zbl. 1907, I, 2, 1518).

⁵⁾ Es herrschen verschiedene Meinungen über das Verhalten der Oxyde zu B_2O_3 . Nach C. BURGESS, HOLT jun. [Proc. Roy. Soc. 19 (1903), 221] sind die Oxyde von Cr, Cu, Mo, U, Fe, Ni, Co in geschmolzenem B_2O_3 unlöslich. Nach GUERTLER [Z. anorg. Chem. 40 (1904), 225] können dagegen gewisse Oxyde, wie CuO , ZnO , MgO , NiO , CoO , als Borate auskristallisieren, während Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 , SnO_2 u. a. praktisch unlöslich sind. Bei diesen noch nicht vollständig klargelegten und wie es scheint komplizierten Verhältnissen für B_2O_3 , da hier die Untersuchungen in Widerspruch miteinander stehen, habe ich bei Synthesen aus Metalloxyden so wenig wie möglich Borsäure als Flußmittel verwendet, sondern fast immer Chloridmineralisatoren (KCl , NaCl) benutzt. Sie sind angewandt worden, nachdem in jedem Falle zuerst geprüft worden war, daß sie keine chemische Einwirkung ausübten. — EBELMEN hat bei seinen bekannten Mineralsynthesen (aus Oxydmischungen) im allgemeinen Borsäure als Lösungsmittel benutzt. Untersuchungen sind im hiesigen Institut im Gange, um die Löslichkeitsverhältnisse der Metalloxyde in B_2O_3 näher klarzulegen.

mischte Masse wurde in einem Pt-Tiegel 5 Stunden bei einer Temperatur von etwa 1000° geglüht. Das Glühprodukt, vom Flußmittel entfernt, zeigte eine dunkelgrüne Farbe, die Nr. 310 im Code des Couleurs¹⁾ entspricht. Das Pulver wurde nach der DEBYE-SCHERRERschen Methode röntgenographisch untersucht, dabei wurde eine Cr-Antikathode (Cr-K-Strahlung) verwendet. $\text{CrK}_\alpha = 2,287 \text{ \AA}$, $\text{CrK}_\beta = 2,080 \text{ \AA}$. Fe- oder Cu-Antikathodenstrahlung geben bei allen Chromiten, zufolge Absorption bei dem Präparatmetall, nicht meßbare Photogramme.²⁾ Die berechnete DEBYE-Aufnahme ist in nachstehender Tabelle angegeben.

NiCr_2O_4
Cr-Antikathode

J	$A_{\text{korr.}}$	$\sin \varphi$	$\sin^2 \varphi$	$\frac{\sin^2 \varphi}{\Sigma h^2}$	h, k, l	a
ss	36,1	0,35396	0,1253	0,0157	(220) β	8,312
st	39,9	0,38928	0,1561	0,0189	(220)	8,308
s	42,7	0,41485	0,1721	0,0156	(311) β	8,316
sst	47,3	0,45632	0,2082	0,0189	(311)	8,311
st	58,1	0,54990	0,3024	0,0189	(400)	8,318
s	70,6	0,64985	0,4223	0,0156	$\begin{Bmatrix} 511 \\ 333 \end{Bmatrix} \beta$	8,317
st	73,7	0,67693	0,4531	0,0189	(422)	8,322
sst	79,2	0,71288	0,5082	0,0188	$\begin{Bmatrix} 511 \\ 333 \end{Bmatrix}$	8,335
sst	88,8	0,77693	0,6036	0,0189	(440)	8,326
s	95,7	0,81855	0,6701	0,0156	(533) β	8,333
s	105,0	0,86846	0,7542	0,0189	(620)	8,327
s	111,9	0,90062	0,8111	0,0189	(533)	8,325

Mittelwert: $a = 8,32 \text{ \AA}$

Aus den Lagen und Intensitäten der Reflexionen im Photogramme ergibt sich als einzige mögliche Struktur ein Spinellgitter. Die Kantenlänge des Elementarkubus, berechnet aus dem obigen Diagramme ist $a = 8,32 \text{ \AA}$. Ein genauerer Wert wurde erhalten durch Anwendung der WYCKOFF'schen Einmischungsmethode mit NaCl als Standardsubstanz — a nach dieser Methode bestimmt $= 8,30 \text{ \AA}$.

Unter Zugrundelegung des Wertes $a = 8,30$ wird das berechnete spezifische Gewicht des Nickelchromits:

$$s = \frac{8 \cdot 226,68 \cdot 1,65 \cdot 10^{-24}}{(8,30 \cdot 10^{-8})^3} = 5,23.$$

Das berechnete Molekularvolumen ist $71,5 \text{ \AA}^3$.

¹⁾ VON PAUL KLINCKSIECK u. TH. VALETTE, Paris 1908.

²⁾ S. HOLGERSSON, l. c. (1927) oder (1930).

Betrachten wir zuletzt die Gitterparameter bei den Chromiten: (Ferro-)Chromit (Mineral), haupts. Zusammensetzung: FeCr_2O_4 , CoCr_2O_4 , NiCr_2O_4 , wo die chemisch sehr ähnlichen und im periodischen System aufeinanderfolgenden Elemente Eisen, Kobalt und Nickel als zweiwertige Elemente sich wechselseitig im Gitter ersetzen. In den GOLDSCHMIDT'schen Tabellen über die Werte der Ionenradien ist Fe^{+2} mit 0,82, Co^{+2} mit 0,80 und Ni^{+2} mit 0,78 angegeben. Das Größenverhältnis bei den Ionenradien kommt auch in den nach röntgenographischer Methode ermittelten Gitterdimensionen der Elementarzellen bei den Fe-, Co- und Ni-Chromspinellen deutlich zum Vorschein. a bei Chromit (FeCr_2O_4) wurde zu 8,355 Å und bei CoCr_2O_4 zu 8,32 Å berechnet.¹⁾ a bei NiCr_2O_4 wurde in dieser Arbeit mit 8,30 Å bestimmt. Die Zunahme in den Gitterdimensionen bei Chromit scheint mit Rücksicht auf die Größen der zweiwertigen Ionenradien etwas zu groß zu sein, kann aber dadurch erklärt werden, daß in dem untersuchten Chromit wahrscheinlich auch ein geringerer Teil des dreiwertigen Chroms ($\text{Cr}^{+3} = 0,65$) durch dreiwertiges Eisen ($\text{Fe}^{+3} = 0,67$) ersetzt worden ist.

¹⁾ S. HOLGERSSON, l. c. (1927).

Lund, Geologisch-Mineralogisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Januar 1932.

Über Silberferrite

IV. Mitteilung

Die Bestimmung der Struktur von Eisen(III)hydroxyden mit Hilfe der Silberferritsynthese

Von ALFONS KRAUSE, Z. CZAPSKA und J. STOCK

Die beiden isomeren gelben Monohydrate, das α -FeOOH und das γ -FeOOH, zeigen in bezug auf die Silberbindung ein ganz verschiedenes Verhalten.¹⁾ Während das γ -FeOOH als eisenige Säure (Metahydroxyd nach KRAUSE²⁾ ein Silberferrit $(\text{AgFeO}_2)_n$ bildet, enthält das α -FeOOH (Goethit nach BÖHM³⁾ keine oder praktisch keine austauschbaren Wasserstoffe und ist zur Silberferritbildung nicht befähigt.

In der vorliegenden Arbeit sollte geprüft werden, wie sich in dieser Beziehung die einzelnen gelben Hydroxyde verhalten. Es wurden zu diesem Zweck α - und γ -Hydrate nach bekannten Verfahren dargestellt, deren Röntgenstruktur bereits untersucht ist; daneben wurden einige andere gelbe Hydroxyde berücksichtigt, deren röntgenographische Untersuchung noch aussteht. Die von uns für die Silberferritsynthese verwendeten Hydroxyde waren die folgenden:

I. α -Hydroxyde

1. Nach POSNJAK und MERWIN⁴⁾ entsteht durch Heißhydrolyse einer Ferrisulfatlösung (110 und 120°) α -FeOOH neben basischen Ferrisulfaten. Die von uns benutzte Ferrisulfatlösung enthielt in 100 g H_2O 1,78 g Ferrisulfat, dessen Analyse im Durchschnitt 31,0% Fe_2O_3 und 46,5% SO_3 ergab. Die Erhitzungsdauer der Ferrisulfatlösung betrug 3 Stunden bis zu 10 Tagen (Nr. 1—1e in Tabelle 1). Die Hydrolyseprodukte waren gelb, im lufttrocknen Zustand leuchtend gelb und hatten in allen Fällen nach dem Auswaschen und Lufttrocknen fast die gleiche Zusammensetzung (etwa 80% Fe_2O_3 ; etwa 2% SO_3).

2. Der durch Hydrolyse einer Ferrinitratlösung erhaltene gelbe Bodenkörper zeigt nach G. SCHIKORR⁵⁾ die Interferenzen des α -FeOOH. Wir hydroly-

¹⁾ Vgl. A. KRAUSE u. K. PILAWSKI, Z. anorg. u. allg. Chem. 197 (1931), 306.

²⁾ A. KRAUSE, Z. anorg. u. allg. Chem. 174 (1928), 145.

³⁾ J. BÖHM, Z. anorg. u. allg. Chem. 149 (1925), 212.

⁴⁾ E. POSNJAK u. E. H. MERWIN, Journ. Amer. chem. Soc. 44 (1922), 1965.

⁵⁾ G. SCHIKORR (WASSERMANN), Koll.-Ztschr. 52 (1930), 25.

sierten eine in 100 g H_2O 10,5 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ enthaltende Lösung, indem wir sie innerhalb 30 Minuten bis auf 90° erhitzen und das Erhitzen auf dem siedenden Wasserbad noch 60 Minuten fortsetzten. Der sehr feinteilige gelbe Bodenkörper wurde auf dem Ultrafilter Fe^{+++} -frei gewaschen und in Wasser peptisiert. Benutzt man zur Hydrolyse verdünntere Ferrinitratlösungen, so entstehen rotfarbige Hydrolyseprodukte, die wahrscheinlich $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ oder Hydrohämaitit enthalten.

Außerdem wurde ein Hydrolyseprodukt untersucht, das durch 6monatiges Stehen einer Ferrinitratlösung (69 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 5 Liter Wasser) zum Teil in Solform entstanden war und ebenfalls ultrafiltriert wurde.¹⁾ Die Temperatur war während der 6 Monate gewissen Schwankungen unterworfen, indem sie im Sommer vorübergehend bis auf 30° stieg (Nr. 2—2a in Tabelle 1).

3. Nach W. H. ALBRECHT²⁾ entsteht durch Oxydation einer Ferrobicarbonatlösung das α -Hydrat. Eine durch mehrtägiges Auflösen vom Eisenpulver (Ferrum reductum 90%, MERCK) in CO_2 -gesättigtem Wasser (ständiger CO_2 -Strom) erhaltene klare und farblose Lösung (0,55 g Fe im Liter) wurde nach der Vorschrift von ALBRECHT mit 30%igem H_2O_2 oder durch einen Luftstrom oxydiert. Das dabei entstehende Ferrioxhydroxyd wurde filtriert und gewaschen, oder auch als Hydrosol benutzt, das nach der Oxydation mit H_2O_2 entstanden war (Tabelle 2, Nr. 1—5).

4. Durch 2stündiges Erhitzen des braunen Orthohydroxyds in 2 n-KOH bei 150° entsteht nach J. BÖHM³⁾ der Goethit bzw. $\alpha\text{-FeOOH}$. Wir verwendeten für unsere Untersuchungen verschiedene Präparate, die 3 Minuten, 5 Minuten, sowie 2 Stunden unter sonst gleichen Bedingungen erhitzt worden waren. In sämtlichen Fällen wurden leuchtendgelbe Hydroxyde erhalten. Ihr Wassergehalt betrug im lufttrocknen Zustand 12,30—13,70% H_2O (Nr. 4—4b in Tabelle 1).

II. γ -Hydroxyde

5. Bei Oxydation einer Ferrosalzlösung durch Kaliumjodat in Gegenwart von Natriumthiosulfat entsteht nach HAHN und HERTRICH⁴⁾ ein gelbrotes Ferrihydroxyd, das nach ALBRECHT⁵⁾ die Interferenzen des $\gamma\text{-FeOOH}$ zeigt. Die Versuchstemperatur soll in der Regel 60° nicht überschreiten, da sonst infolge vergrößerter Häufungsgeschwindigkeit feinteiligere Produkte entstehen, die keine Röntgeninterferenzen aufweisen (Nr. 5—5a, Tabelle 1).

6. Nach RODT⁶⁾ entsteht durch Oxydation von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ mit H_2O_2 in Gegenwart von Alkali das γ -Hydroxyd. Eine Ferrosulfatlösung wurde in einen Überschuß von $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ eingetragen und nach 12stündigem Stehen auf $45\text{—}60^\circ$ erwärmt. Das entstandene gelbe Hydroxyd war in Eisessig etwas löslich. Es wurde sowohl frisch hergestelltes als auch 2 Monate unter Wasser aufbewahrtes Hydroxyd untersucht (Nr. 6—6b in Tabelle 1).

¹⁾ Beim scharfen Absaugen wurden die Niederschläge dunkelbraun bis schmutziggrün, nach dem Befeuchten wieder gelb.

²⁾ W. H. ALBRECHT, Ber. 62 (1929), 1475.

³⁾ J. BÖHM, l. c.

⁴⁾ F. L. HAHN u. M. HERTRICH, Ber. 56 (1923), 1729.

⁵⁾ W. H. ALBRECHT, l. c.

⁶⁾ RODT, Naturwiss. 18 (1930), 230.

7. Die eisenige Säure (Metahydroxyd nach KRAUSE¹⁾) wurde auf Grund ihrer stark ferromagnetischen Eigenschaften nach dem Entwässern bei 230° als γ -FeOOH identifiziert.²⁾ Einige Wochen später wurde von C. CARIUS³⁾ das Röntgendiagramm der eisenigen Säure aufgenommen und ergab die Interferenzen des γ -FeOOH. Untersucht wurden außer dem frisch hergestellten Hydroxyd⁴⁾ Präparate, die längere Zeit aufbewahrt worden waren, und zwar ein 7monatiges essigsaures Hydrosol, sowie ein unter Wasser 8 Monate lang aufbewahrtes Hydroxyd. Eine zweite Versuchsreihe umfaßte einige Dehydratationsprodukte, die durch Autoklavbehandlung (143—150°) der eisenigen Säure unter Wasser gewonnen wurden. Bezüglich der Darstellung dieser Präparate sind wir zur Zeit nicht in der Lage, genaue Vorschriften anzugeben, da bei gegebener Temperatur und Erhitzungsdauer die Versuche nicht immer reproduzierbar sind. Wahrscheinlich ist auch die Menge des Bodenkörpers und die des Wassers im Plattingefäß, sowie noch andere Umstände von Bedeutung. Man kommt am besten zum Ziel, indem man möglichst viel Versuche ausführt. Das Ausgangsprodukt enthält lufttrocken 17,5% H_2O , die bis 13% H_2O enthaltenden Dehydratationsprodukte hatten gleiches Aussehen, das Hydroxyd mit 12% H_2O war gelbrot, die peptisierbaren Oxyde mit 7,9% H_2O und weniger Wasser ziegelrot bis hochrot (Nr. 7—7d, Tabelle 1).

III. Gelbe Ferrihydroxyde, deren röntgenoskopische Untersuchung noch aussteht

8. Nach TOMMASI⁵⁾ entsteht ein gelbes Hydroxyd durch Oxydation von Ferrocarbonat mit $KClO_3$ bei 45—60°. Die Darstellung dieses Hydroxyds erfolgte nach einer von HÜTTIG und ZÖRNER⁶⁾ angegebenen Vorschrift. Nach HÜTTIG gehört dieses Hydroxyd wahrscheinlich zu den α -Hydroxyden, da es eine dem Goethit ähnliche isobare Entwässerungskurve zeigt. Es ist jedoch möglich, daß das Hydroxyd Beimengungen von „amorphem“ bzw. noch nicht fertig kristallisiertem Hydrat enthält.⁷⁾ Wir haben sowohl frisch hergestelltes als auch das unter Wasser 2 Monate lang aufbewahrte Präparat untersucht (Nr. 8—8a in Tabelle 1).

9. Ein gelbes Hydroxyd wurde durch „Altern“ des ammoniakgefällten, gut ausgewaschenen Orthohydroxyds in einer NaOH-Lösung bei 20° erhalten, deren Normalität nach dem Durchmischen 1,13 n. betrug.⁸⁾ Nach 10 Tagen war der rein gelbe Bodenkörper unlöslich in Eisessig (Nr. 9 in Tabelle 1).

Die oben beschriebenen Hydroxyde wurden entweder in Form von essigsauren Hydrosolen (n/100- CH_3COOH) oder als wäßrige Aufschlämmungen für die Silberferritsynthese verwendet. Nach dem Vermischen mit $AgNO_3$ -Lösung (Überschuß) wurden die Mischungen

¹⁾ A. KRAUSE, l. c.

²⁾ Vgl. H. PTAKOWSKA, Z. anorg. u. allg. Chem. **197** (1931), 306.

³⁾ C. CARIUS, Z. anorg. u. allg. Chem. **197** (1931), 254.

⁴⁾ A. KRAUSE u. K. PILAWSKI, l. c.

⁵⁾ TOMMASI, Monit. Sc. **31** (1888), 164.

⁶⁾ G. F. HÜTTIG u. A. ZÖRNER, Z. Elektrochem. **36** (1930), 259.

⁷⁾ Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Prof. HÜTTIG-Prag.

⁸⁾ Nach Versuchen von H. TORNO.

in eine ununterbrochen kochende Natronlauge in kleinen Anteilen eingetragen. Im übrigen wurde genau nach der Vorschrift von KRAUSE und PILAWSKI¹⁾ bzw. BUCZKOWSKI²⁾ verfahren. Bei der Behandlung mit Ammoniak, mit dem die Präparate zwecks Entfernung des nicht gebundenen Ag_2O gewaschen wurden, erlangten die reinen α -Hydroxyde ihre ursprüngliche gelbe Farbe wieder und enthielten im fertigen Zustand nur Spuren Ag, während die silberbindenden Hydroxyde nach der Ammoniakbehandlung (bis zur Ag-Freiheit) eine den Silberferriten eigene, ziemlich helle braunrote Farbe zeigten. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1
Silberferrite aus α - und γ -Hydroxyden

Nr.	Zur Silberferritsynthese wurden verwendet	Zusammensetzung der lufttrocknen Silberferrite $\text{Ag}_2\text{O} : \text{Fe}_2\text{O}_3$ % H_2O (Diff.)		Ungefähre Zusammensetzung des untersuchten Ferrihydroxyds
1	α -Hydroxyde aus Ferrisulfatlösung (vgl. oben), 3 Stunden bei 110° erhitzt . .	1 : 1,69	7,4	Mehr als ein Drittel α -FeOOH, der Rest ist γ -FeOOH (eisenige Säure), zum Teil in Form basischer Ferri-sulfate
1a	Aus Ferrisulfatlösung (vgl. oben), 10 Stdn. bei 110° erhitzt . .	1 : 1,81	6,9	} Beträchtliche Zunahme von α -FeOOH
1b	Aus Ferrisulfatlösung (vgl. oben), 7 Tage bei 110° erhitzt . .	1 : 4,59	13,1	
1c	Aus Ferrisulfatlösung (vgl. oben), 10 Tage bei 110° erhitzt . .	1 : 4,95	12,5	Mehr als drei Viertel α -FeOOH
1d	Aus Ferrisulfatlösung (vgl. oben) + $30 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$, 10 Tage bei 110° erhitzt	1 : 30	14,5	Fast reines α -FeOOH
1e	Aus Ferrisulfatlösung (vgl. oben), 24 Stdn. bei 120° erhitzt . .	1 : 2,37	9,1	Über die Hälfte α -FeOOH
2	Aus Ferrinitratlösung (vgl. oben), $\frac{1}{2}$ Stde. bis 90° erhitzt usw.	{ von 1 : 1,45 bis 1 : 1,92	{ 5,2 9,2	{ Durchschnittlich ein Drittel und mehr α -FeOOH
2a	Aus Ferrinitratlösung (vgl. oben), 6 Monate bei Zimmertemperatur hydrolysiert . .	1 : 2,1	8,0	Etwa die Hälfte α -FeOOH

¹⁾ A. KRAUSE u. K. PILAWSKI, l. c.

²⁾ A. KRAUSE u. W. BUCZKOWSKI, Z. anorg. u. allg. Chem. **200** (1931), 144.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	Zur Silberferritsynthese wurden verwendet	Zusammensetzung der lufttrocknen Silberferrite $\text{Ag}_2\text{O}:\text{Fe}_2\text{O}_3$ $\%$ H_2O (Diff.)		Ungefähre Zusammensetzung des untersuchten Ferrihydroxyds
4	Goethit nach BÖHM, 2 Stunden bei 150° erhitzt	1 : 140	12,30	Reines α -FeOOH
4a	Goethit nach BÖHM, 5 Min. bei 150° erhitzt	1 : 210	13,70	
4b	Goethit nach BÖHM, 3 Min. bei 150° erhitzt	1 : 210	13,70	
5	γ -Hydroxyd nach HAHN und HERTRICH aus FeSO_4 -Lösung . . .	1 : 1,12	3,80	Fast reines γ -FeOOH
5a	Wie Nr. 5, doch aus FeCl_2 -Lösung . . .	1 : 1,11	3,65	
6	γ -Hydroxyd nach RODT, 6 Stdn. bei 45—60° erhitzt	1 : 1,82	4,5	Enthält eisenige Säure sowie Goethit u. wenig Orthohydroxyd
6a	Wie Nr. 6, aber kurz erhitzt	1 : 1,95	6,5	
6b	Nr. 6, 2 Monate unter Wasser aufbewahrt .	1 : 2,05	7,0	
7	γ -Hydroxyd (eisenige Säure bzw. Metahydroxyd nach KRAUSE)	1 : 1,06	3,6	Reines γ -FeOOH
7a	Durch Autoklavbehandlung von Nr. 7 gewonnen, enthält lufttrocken 14,2% H_2O	1 : 1,30	4,1	Der Gehalt an α -FeOOH nimmt zu
7b	Wie Nr. 7a aus Nr. 7 gewonnen, lufttrocken 13,0% H_2O	1 : 1,48	4,1	
7c	Wie Nr. 7a aus Nr. 7 gewonnen, lufttrocken 12,2% H_2O	1 : 1,55	4,1	
7d	Wie Nr. 7a aus Nr. 7 gewonnen, lufttrocken 7,9% H_2O (rotes, peptisierbares α -Oxyd) .	1 : 430	7,9	Rotes α - Fe_2O_3
7e	Nr. 7, 8 Monate unter Wasser aufbewahrt .	1 : 1,15	2,9	Fast reines γ -FeOOH
7f	Nr. 7, 7 Monate als Acetatsol aufbewahrt	1 : 1,12	3,4	
8	Gelbes Hydroxyd nach TOMMASI	1 : 1,30	4,5	Überwiegend eisenige Säure
8a	Nr. 8, 2 1/2 Monat unter Wasser aufbewahrt .	1 : 1,45	6,5	Enthält etwas mehr Goethit wie Nr. 8
9	Gelbes Hydroxyd aus gealtertem Orthohydroxyd	1 : 1,06	1,8	Reine eisenige Säure (bzw. γ -FeOOH)

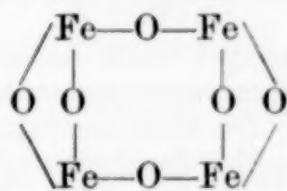
Man sieht aus der obigen Zusammenstellung, daß im allgemeinen die reinen α - und γ -Hydroxyde ziemlich schwer darzustellen sind. Die meisten gelben Hydroxyde erwiesen sich als Mischungen. Daß es sich dabei wirklich um Mischungen handelt, geht daraus hervor, daß der Goethitanteil beim Lösen der fertigen, lufttrockenen Silberferrite in kalter 30%iger HNO_3 stets als gelber, unlöslicher Niederschlag zu erkennen war. Je geringer der Silbergehalt der Syntheseprodukte war, desto größer waren die Mengen des unlöslichen Anteils, der erst nach längerem Kochen in der konzentrierten Salpetersäure in Lösung ging. Durch seine Unlöslichkeit in kalter konzentrierter Salpetersäure unterscheidet sich der Goethit vom γ -FeOOH (Metahydroxyd nach KRAUSE) und vom Orthohydroxyd, die als Trockengele in konzentrierter HNO_3 praktisch löslich sind. Das Orthohydroxyd ist wiederum in Eisessig löslich, so daß auf diese Weise eventuell Beimengungen an Orthohydroxyd in den gelben Hydroxyden stets erkannt werden können. Diese Unterschiede deuten wohl darauf hin, daß die Primärteilchengröße in der Reihenfolge Orthohydroxyd \rightarrow γ -FeOOH (eisenige Säure) \rightarrow α -FeOOH zunimmt. Es ist hervorzuheben, daß auch in dieser Richtung der Alterungsvorgang des Orthohydroxyds verlaufen kann.

Andererseits zeigen die gelben Hydroxyde in kolloidchemischer Hinsicht auch gewisse Ähnlichkeiten. Sie sind in Eisessig unlöslich.¹⁾ In verdünnten Säuren peptisieren sie sich im allgemeinen leicht, indem sie gelbe, trübe, mehr oder weniger fein zerteilte Hydrosole geben, die sich langsam absetzen. Dabei entstehen feinkörnige Niederschläge, die durch bloßes Umrühren wieder peptisiert werden können. Schließlich bleiben grünlichgelbe Sole zurück, die fast klar und praktisch haltbar sind. Bei der Gelegenheit möchten wir darauf hinweisen, daß der Zerteilungsgrad der gelben Hydrosole keinen Einfluß auf die Silberbindung hat; ausschlaggebend dafür ist nur die chemische Individualität des Hydroxyds. Bei den für die Silberferritsynthese vielfach verwendeten Hydrosolen zeigte sich u. a., daß das Goethithydrosol (Nr. 4, Tabelle 1) viel konzentrierter und haltbarer, also feinteiliger war, als das entsprechende Hydrosol der eisenigen Säure (Nr. 7, Tabelle 1); trotzdem bindet das erstere praktisch kein Silber. Etwas anderes ist natürlich die Primärteilchengröße, worauf schon hingewiesen wurde. An dem obigen

¹⁾ Allerdings ist die feuchte eisenige Säure (γ -FeOOH) mit der Zeit in Eisessig zunehmend löslich, da sie sich in lösliches Orthohydroxyd umwandelt. A. KRAUSE, Z. anorg. u. allg. Chem. 180 (1929), 125.

Beispiel konnte die Bedeutung der chemischen Individualität besonders deutlich erkannt werden, da das eine Hydroxyd ein fast reines γ -FeOOH, das andere ein reines α -FeOOH verkörpert.

Reine γ -Hydroxyde sind in großer Annäherung die eisenige Säure bzw. Metahydroxyd nach KRAUSE (Nr. 7), ferner das Hydroxyd nach HAHN und HERTRICH (γ -FeOOH nach ALBRECHT) Nr. 5 bis 5a), sowie das durch Altern des Orthohydroxyds in einer 1,13 n-NaOH gewonnene Präparat Nr. 9. Letzteres ist insofern interessant, als es nach dem Entwässern bei 230° kein ferromagnetisches Fe_2O_3 liefert, eine Eigenschaft, die wahrscheinlich der „amorphen“ eisenigen Säure zukommt. Ein derartiges Verhalten zeigten das gelbe Hydroxyd nach TOMMASI (Nr. 8), ferner das γ -Hydroxyd nach RODT (Nr. 6), sowie sämtliche Präparate, die die eisenige Säure als Beimengung enthielten.¹⁾ Bekanntlich hat die eisenige Säure eine Ringstruktur, doch dürfte die Anzahl der im Ring vorhandenen Fe^{III} -Atome von Fall zu Fall wechseln. Die Entwässerung kann nun unimolekular oder polymolekular vor sich gehen, indem im letzten Fall mehrere Ringmoleküle durch Kondensation zusammentreten. Wir glauben, daß nur im ersten Fall ein Oxyd mit ferromagnetischen Eigenschaften entsteht, dem in der einfachsten Fassung die folgende Strukturformel zukommt:



Was die reinen α -Hydroxyde²⁾ anbelangt, so sind vor allem die Goethitpräparate nach BÖHM zu nennen, und zwar die sowohl kurze Zeit als auch längere Zeit erhitzten Hydroxyde (Nr. 4—4b). Nach BÖHM zeigt das 2 Stunden lang erhitzte Hydroxyd die Interferenzen des α -FeOOH, während die kurzfristig erhitzten Präparate offenbar feinteilig sind. Trotzdem verhalten sich sämtliche Präparate bei der Silberferritsynthese gleich, und darin liegt auch der besondere Vorzug dieser Synthese. Auch durch Heißhydrolyse einer Ferrisulfatlösung kann man nach längerem Erhitzen einen hochprozentigen

¹⁾ Ferromagnetisches γ - Fe_2O_3 ist sehr deutlich zu erkennen, auch wenn es in geringerer Menge (10—15%) anwesend ist.

²⁾ Daß das α -Hydroxyd praktisch keine Ferrite bildet, scheint auch aus den Ergebnissen SCHIKORR's [Z. anorg. u. allg. Chem. 191 (1930), 323] hervorzugehen, wonach die Oxydation des Ferrohydroxyds nur dann zu α -FeOOH führt, wenn sie nicht über die Ferroferritzwischenstufe (Ferro-salz der eisenigen Säure) verläuft.

Goethit herstellen ((Nr. 1 c—1 d, Tabelle 1). Bemerkenswert ist, daß mit zunehmender Erhitzungsdauer der Ferrisulfatlösung die Goethitmenge im Bodenkörper zunimmt; umgekehrt nimmt der Gehalt an eiseniger Säure ab. Die eisenige Säure, die bekanntlich amphoter ist (isoelektrischer Punkt $p_H = 5,2$), liegt hier teilweise in Form von „basischen“ Sulfaten vor, die von MERWIN und POSNJAK identifiziert worden sind. Die Umwandlung der eisenigen Säure in Goethit ist auch aus Nr. 7 a—7 c der Tabelle 1 ersichtlich; letzten Endes geht das unter Wasser bei 150° erhitzte γ -FeOOH in rotes α -Fe₂O₃ über (Nr. 7 d).

Eine komplizierte Zusammensetzung hat das α -Hydroxyd nach ALBRECHT. Dabei ist zu beachten, daß die Oxydation der Ferrobicarbonatlösung mit H₂O₂ anders verläuft als mit Luftsauerstoff, und dieser Unterschied scheint allgemeinere Bedeutung zu haben. Oxydiert man z. B. eine Ferrochlorid- oder Ferrosulfatlösung mit H₂O₂, so entsteht zunächst eine rote, kolloide Lösung von Orthohydroxyd, während bei Luftoxydation gelbe, in Eisessig unlösliche Trübungen bzw. Niederschläge entstehen. In der Tat enthielt auch das H₂O₂-oxydierte Hydroxyd nach ALBRECHT viel Orthohydroxyd, und zwar Polyorthohydroxyd (Nr. 1—4, Tabelle 2), während das

Tabelle 2
 α -Hydroxyd nach ALBRECHT

Nr.	Zur Silberferritsynthese wurde verwendet	Zusammensetzung der lufttrockenen Silberferrite Ag ₂ O : Fe ₂ O ₃	Ungefähre Zusammensetzung d. untersuchten Ferrihydroxyds
1	Ziegelfarbenes, trübes Sol, aufgekocht, H ₂ O ₂ -frei . .	1 : 1,26	Enthält Polyorthohydroxyd, eisenige Säure und wenig α -FeOOH
2	Essigsaures Sol des ziegelfarbenen, filtrierten Hydroxyds	1 : 1,21	
3	Essigsaures Sol wie Nr. 2, polymerisiert nach KRAUSE und CIOKÓWNA ¹⁾	1 : 1,23	
4	Gelber, in Eisessig unlöslicher Rückstand d. ziegelfarbenen Hydroxyds . . .	1 : 1,17	Überwiegend eisenige Säure, sehr wenig α -FeOOH
5	Gelbes Hydroxyd aus luftoxydierter Ferrobicarbonatlösung, frei von Orthohydroxyd	1 : 1,30	Enthält etwas mehr α -FeOOH als Nr. 1—4

¹⁾ Durch 3 Minuten langes Kochen des Hydroxyds in n/1-NaOH nach A. KRAUSE u. M. CIOKÓWNA (Silberferrite III), Z. anorg. u. allg. Chem. (im Druck).

luftoxydierte Produkt frei von Orthohydroxyd war (Nr. 5, Tabelle 2). α -Hydroxyd ist beiderseits nur in geringer Menge vorhanden, die jedoch genügt, um ein deutliches Röntgenbild zu geben. SIMON und SCHMIDT¹⁾ berichten, daß das aus Ferrinitrat gefällte braune Orthohydroxyd die Interferenzen des α -FeOOH zeigt, obwohl letzteres nur in Spuren anwesend ist.

Diskussion

An der bisherigen Einteilung der gelben Eisen-(III)-hydroxyde in α - und γ -FeOOH soll natürlich nichts geändert werden, nur ist die genannte Bezeichnung auch auf die „amorphen“ gelben Hydroxyde zu übertragen. Die Erfolge der Röntgenanalyse, die zu der von HABER²⁾ und BÖHM³⁾ getroffenen, auf kristallographischen Unterschieden beruhenden Einteilung der Eisen-(III)-hydroxyde führte, sind so recht in diesem Zusammenhang zu erkennen; ohne diese Voraussetzung hätte die Silberferritsynthese dieses Gebiet nicht ausbauen können. Mit Hilfe der Silberferritsynthese läßt sich nicht nur die Einteilung in α - und γ -Hydroxyde stets durchführen, ohne Rücksicht darauf, ob sie kristallisiert oder „amorph“ sind, sondern man erhält auch quantitative Vorstellungen über die Zusammensetzung der Hydroxyde, die sich meist als Mischungen erwiesen haben. Ein etwaiger Gehalt an Orthohydroxyd läßt sich durch Behandlung der gelben Hydroxyde mit Eisessig erkennen.

Man könnte einwenden, daß für die Bezeichnung α - und γ -FeOOH nur das Röntgendiagramm entscheidend ist, doch könnten auf diese Weise die „amorphen“ Präparate, die aus noch kleineren Kristallen bestehen bzw. noch nicht „fertig“ sind, nicht klassifiziert werden. Dafür ist die Röntgenanalyse nicht genau genug, ebenso wie vor der Einführung der Röntgenanalyse viele Körper kurz als „amorph“ bezeichnet werden mußten, über deren kristalline Struktur heute kein Zweifel besteht. Sollte jedoch aus formellen Gründen die Bezeichnung α - oder γ -Hydrat für die „amorphen“ bzw. kryptokristallinen Hydrate nicht geboten sein, so stünde einer anderen, umfassenderen Bezeichnung nichts im Wege. Wir glauben, daß die folgende Einteilung, die die Strukturformeln der Eisen-(III)hydroxyde berücksichtigt, zweckentsprechend ist:

¹⁾ A. SIMON u. TH. SCHMIDT, Koll.-Ztschr. **36** (1925), 65.

²⁾ F. HABER, Naturwiss. **13** (1925), 1007.

³⁾ J. BÖHM, l. c.

I. Eisen-(III)hydroxyde mit kettenförmigem Molekülbau: Orthohydroxyd und Polyorthohydroxyde.

II. Gelbe Eisen-(III)hydroxyde mit ringförmigem Molekülbau (Metahydroxyde¹⁾):

1. Die eisenige Säure $(\text{HFeO}_2)_n$, die entweder „amorph“ auftritt oder die Interferenzen des $\gamma\text{-FeOOH}$ zeigen kann.

2. Goethitpräparate $(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})_n$, zu welchen das α -Hydroxyd sowie „amorphe“ Goethite gehören.

¹⁾ Der Gedanke, daß sämtliche gelben Hydroxyde zu einer gesonderten Körperklasse gehören, wird schon im „Abegg“ vertreten. Nach A. KRAUSE [Z. anorg. u. allg. Chem. **174** (1928), 154] wurde mit Metahydroxyd die durch Luftoxydation des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ erhaltene eisenige Säure bezeichnet. „ABEGG“ hat dann diese Bezeichnung auf alle gelben Monohydrate richtigerweise übertragen; vgl. ABEGG's Handbuch d. anorg. Chem. 4. Bd. (Eisen), III. Abt. 2. Teil B, Lfg. 1 (1930), 233.

Posen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Januar 1932.

Register für die Bände 202—204

(Bearbeitet von I. Koppel, Berlin)

Autorenregister

- Albrecht, Werner H.**, 1931, 202, 209. Magnetische Eigenschaften v. 2-Eisen-3-oxyd und Eisen-3-hydroxyd (m. E. Wedekind).
- Antropoff, A. v.**, 1932, 204, 305. Elektrische Leitfähigkeit und Verbindungstypus der Alkalicarbide (m. J. Fr. Müller).
- Benrath, A.**, 1931, 202, 161. Polythermen der ternären Systeme: Alkalisulfat-Vitriol-Wasser. IV.
- 1932, 203, 405. Polythermen der ternären Systeme: Vitriol-Alkalisulfat-Wasser. V. (m. C. Thönnessen).
- Berg, Richard**, 1932, 204, 208. Einfluß von Substituenten auf die Schwerlöslichkeit von Metallkomplexen des (8)-Oxychinolins.
- 1932, 204, 215. 5,7-Dibrom-(8)-Oxychinolin; neues spezifisches Reagens auf Kupfer, Eisen und Titan (m. H. Küstenmacher).
- Berl, E.**, 1931, 202, 113. Bleikammerprozeß. Nitrosylschwefelsäure, Schwefelsäure und Wasser (m. H. H. Saenger).
- Biltz, Wilhelm**, 1932, 203, 3. Rhenium und Schwefel; Rheniumheptasulfid (m. F. Weibke).
- 1932, 203, 277. Tieftemperaturdichten einiger Halogenide von Elementen der vierten bis sechsten Gruppe (m. A. Sapper u. E. Wünnenberg).
- 1932, 203, 321. Tieftemperaturvolumina kristallisierter Wasserstoffverbindungen der vierten bis siebenten Gruppe (m. A. Lemke).
- 1932, 203, 330. Volumina einiger Silicate (m. A. Lemke).
- 1932, 203, 345. Volumina technischer Gläser (m. F. Weibke).
- Birkenbach, Lothar**, 1932, 203, 9. Bestimmung der Überchlorsäure und Perchlorate (Pseudohalogene) (m. J. Goubeau).
- Boehme, W.**, 1932, 204, 143. Zersetzung der Dithionate (m. G. Tammann).
- Brintzinger, H.**, 1932, 203, 18. Bildung von Calciumsilicat im Kalk-Sand-Mörtel (m. W. Bubam).
- Brüning, H.**, 1932, 204, 291. Katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxyds durch Platinmohr (m. A. Sieverts).
- Brukl, Alfred**, 1932, 203, 23. Oxyde des Galliums (m. G. Ortner).
- Bubam, W.**, 1932, 203, 18. Bildung von Calciumsilicat im Kalk-Sand-Mörtel (m. H. Brintzinger).
- Burgers, W. G.**, 1931, 202, 325. Molybdänbronzen (m. J. A. M. van Liempt).
- Ciokówna, M.**, 1932, 204, 20. Silberferrite. III. Struktur und Polymerisation des braunen Orthoferrihydroxyds (m. A. Krause).
- Clausing, P.**, 1932, 204, 33. Schmelzpunkte des Zirkonoxydes und des Hafniumoxydes.
- Clusius, K.**, 1932, 203, 39. Bildung von Metallhalogeniden (AgBr) vom Standpunkt des Nernst'schen Wärmesatzes (m. A. Eucken u. H. Woitinek).
- Czapska, Z.**, 1932, 204, 385. Struktur von Eisen(III)hydroxyden aus der Silberferritsynthese (m. A. Krause u. J. Stock).
- Ehrlich, Felix**, 1932, 203, 26. Beeinflussung des Kristallwachstums von Salmiak durch Pektin.
- Esser, Hans**, 1931, 202, 73. Sauerstofflöslichkeit im Eisen (zu H. Dünwald u. C. Wagner: 199, 321).

- Eucken, A., 1932, 203, 39. Bildung von Metallhalogeniden (AgBr) vom Standpunkt des Nernst'schen Wärmesatzes (m. K. Clusius u. H. Woitinek).
- Feigl, E., 1932, 203, 57. Ternäre Verbindungen von SO_2 mit Ketonen und Aminen (m. F. Feigl).
- Feigl, F., 1932, 203, 57. Ternäre Verbindungen von SO_2 mit Ketonen und Aminen (m. E. Feigl).
- Foerster, F., 1932, 203, 245. Zersetzung von schwefliger Säure unter katalytischer Einwirkung von Jodion (m. E. Gruner).
- Franck, H. Heinrich, 1932, 204, 97. Phosphatreduktion (m. H. Földner).
- Friemann, E., 1932, 203, 64. System Cr-C (und Fe-Cr-C) (m. F. Sauerwald).
- Földner, Hans, 1932, 204, 97. Phosphatreduktion (m. H. H. Franck).
- Ginsberg, H., 1932, 204, 225. Alkalisalze der Titanfluorwasserstoffsäure. IV.
- Gleu, Karl, 1932, 204, 67. Rote Permolybdate.
- Goubeau, Josef, 1932, 203, 9. Bestimmung der Überchlorsäure und Perchlorate (Pseudohalogene) (m. L. Birckenbach).
- Graf, Roderich, 1932, 204, 187. Doppelschalige Komplexsalze des Kobalts.
- Grosse, A. v., 1932, 204, 184. Uranpräparat für die Isotopenbestimmung von F. W. Aston.
- Grube, G., 1932, 203, 75. Bariumsilicate aus Bariumcarbonat und Kieselsäure (m. R. Trucksess).
- Gruner, Ehrhard, 1931, 202, 337. Alkali-Aluminium-silicate. II. Ammoniumpermutite und ihre Abkömmlinge (m. E. Hirsch).
- 1931, 202, 358. Alkali-Aluminium-silicate. III. Hydrolyse von Permutiten (m. E. Hirsch).
- 1932, 203, 245. Zersetzung schwefliger Säure unter katalytischer Einwirkung von Jodion (m. F. Foerster).
- 1932, 204, 232. Einwirkung von Alkalisulfid- und Alkalipolysulfidlösungen auf Permutite (m. E. Hirsch).
- 1932, 204, 247. Verhältnis der Sulfid-Permutite zu den Ultramarinen.
- 1932, 204, 321. Rolle des Wassers in den Permutiten (m. E. Hirsch).
- Gupta, Sailes Chandra Sen, 1932, 203, 401. Komplexe Platinverbindungen. Drei- und fünfwertiges Platin (m. P. Ch. Rây).
- Gutman, J., 1931, 202, 403. Lösungskinetik leicht löslicher Stoffe (m. K. Jablczynski u. A. Walczuk).
- Haebler, H., 1932, 204, 81. Azotierungswärmen von Lithium, Aluminium, Beryllium und Magnesium (m. B. Neumann u. C. Kröger).
- Hahn, Friedrich L., 1932, 204, 40. Bestimmung des Oxydgehaltes von Aluminium (zu H. Löwenstein, 199, 48).
- Halberstadt, Josef, 1932, 203, 365. Überführungsversuche an Gläsern (m. R. Schwarz).
- Hantzsch, A., 1932, 204, 193. Acidität und chemische Veränderungen der Säuren durch Lösungsmittel (m. W. Langbein).
- Hedvall, J. Arvid, 1932, 203, 373. Umsetzungen zwischen Kupfer-Zinnlegierungen und Kalk oder Quarz in Sauerstoff (m. F. Ilander).
- Hein, Fr., 1931, 202, 81. Chromjodide (m. I. Wintner-Hölder).
- Hertel, Eduard, 1931, 202, 77. „Magnus-Salze“ (m. K. Schneider).
- Herz, W., 1932, 203, 271. Physikalische Konstanten (bearbeitet von L. Lorenz).
- Hieber, Walter, 1932, 204, 145. Basenreaktion des Eisenpentacarbonyls und Bildung des Eisencarbonylwasserstoffs (m. F. Leutert).
- 1932, 204, 165. Mechanismus der Zersetzungsreaktionen des Eisencarbonylwasserstoffs; Darstellung von Eisentetracarbonyl.
- 1932, 204, 174. Chemisches Verhalten des Nickelcarbonyls (m. H. Kaufmann).
- Hinke, Wolfgang, 1932, 204, 29. Selensäureester (m. J. Meyer).
- Hirsch, E., 1931, 202, 337. Alkali-Aluminium-silicate. II. Ammoniumpermutite und ihre Abkömmlinge (m. E. Gruner).
- 1931, 202, 358. Alkali-Aluminium-silicate. III. Hydrolyse von Permutiten (m. E. Gruner).
- 1932, 204, 232. Einwirkung von Alkalisulfid- und Alkalipolysulfidlösungen auf Permutite (m. E. Gruner).
- 1932, 204, 321. Rolle des Wassers in den Permutiten (m. E. Gruner).

- Hölemann, H., 1931, 202, 277. Reduktionsprodukte bei Elektrolyse von Kalium-per-rhenatlösungen.
- Hoffmann, Erna, 1931, 202, 135. Reaktionen im festen Zustand. Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren (m. W. Jander).
- Holgersson, Sven, 1932, 204, 378. Synthese des Kupferaluminats, CuAl_2O_4 .
- 1932, 204, 382. Synthese und röntgenographische Untersuchung von Nickelchromit, NiCr_2O_4 .
- Hüttig, Gustav F., 1931, 202, 421. System: 2-Lanthan-3-oxyd-Wasser (m. M. Kantor).
- Huf, Ernst, 1932, 203, 188. Germanium-2-oxyd (m. R. Schwarz).
- Jander, F., 1932, 203, 373. Umsetzungen zwischen Kupfer-Zinnlegierungen und Kalk oder Quarz in Sauerstoff (m. J. A. Hedvall).
- Ishibashi, M., 1931, 202, 372. Kathodenstrahleneffekt bei Röntgenspektroskopie.
- Jablezynski, K., 1931, 202, 403. Lösungskinetik leicht löslicher Stoffe (m. J. Gutman u. A. Walczuk).
- Jaeger, F. M., 1932, 203, 97. Spezifische Wärme der Elemente der achten Gruppe des periodischen Systems.
- Jänecke, Ernst, 1932, 204, 257. Gleichgewichte im System Fe-C-O.
- Jander, Wilhelm, 1931, 202, 135. Reaktionen im festen Zustand. Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren (m. E. Hoffmann).
- Kantor, Margarethe, 1931, 202, 421. System: 2-Lanthan-3-oxyd-Wasser (m. G. F. Hüttig).
- Karaoglanov, Z., 1931, 202, 62. Fällung von Rhodanverbindungen des Bleis (m. B. Sagortschev).
- 1932, 203, 390. Fällungsvorgänge zwischen Pb^{++} und J' -Ionen (m. B. Sagortschev).
- Kaufmann, Hans, 1932, 204, 174. Chemisches Verhalten des Nickelcarbonyls (m. W. Hieber).
- Kimmerle, H., 1931, 202, 385. Komplexchemisches Verhalten von Lithium. II. Lithiumhalogenid-Äthyl- und Propylamin (m. A. Simon).
- Kiss, Á. v., 1931, 202, 172. Löslichkeit des Jodes in wäßrigen Salzlösungen (m. A. Urmánczy).
- Klemm, Wilhelm, 1932, 203, 104. Magnetische Messungen an Cupriverbindungen (m. W. Schüth).
- Krause, Alfons, 1932, 204, 20. Silberferrite. III. Struktur und Polymerisation des braunen Orthoferrihydroxyds (m. M. Ciokówna).
- 1932, 204, 385. Struktur von Eisen(III)hydroxyden aus der Silberferritsynthese (m. Z. Czapska u. J. Stock).
- Krause, Otto, 1932, 203, 120. Struktur aluminiumoxydhaltiger keramischer Farbkörper (m. W. Thiel).
- Krauss, F., 1932, 204, 318. „Persilicate“.
- Krings, W., 1931, 202, 99. Gleichgewicht $\text{FeO} + \text{Mn} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{MnO}$ bei 1550 bis 1560° (m. H. Schackmann).
- Kröger, C., 1932, 204, 81. Azotierungswärmen von Lithium, Aluminium, Beryllium und Magnesium (m. B. Neumann u. H. Haebler).
- Küstenmacher, Hermann, 1932, 204, 215. 5,7-Dibrom-(8)-Oxychinolin; neues spezifisches Reagens auf Kupfer, Eisen und Titan (m. R. Berg).
- Kurzen, Fr., 1932, 203, 159. Carbidstudien mit der Methanaufbaumethode (m. R. Schenck u. H. Wesselkock).
- Kutzelnigg, Arthur, 1931, 202, 418. Nichtmetallische Häutchen als Rückstand bei Auflösung von Zinn.
- Langbein, Werner, 1932, 204, 193. Acidität und chemische Veränderungen der Säuren durch Lösungsmittel (m. A. Hantzsch).
- Leitgeb, W., 1931, 202, 305. Sieden von Metallen und Legierungen bei Atmosphärendruck.
- Lemke, Alfred, 1932, 203, 321. Tieftemperaturvolumina kristallisierter Wasserstoffverbindungen der vierten bis siebenten Gruppe (m. W. Biltz).
- 1932, 203, 330. Volumina einiger Silicate (m. W. Biltz).

- Leutert, Fritz, 1932, 204, 145. Basenreaktion des Eisenpentacarbonyls und Bildung des Eisencarbonylwasserstoffs (m. W. Hieber).
- Liempt, J. A. M. van, 1931, 202, 325. Molybdänbronzen (m. W. G. Burgers).
- Lorenz, L., 1932, 203, 271. Physikalische Konstanten (m. W. Herz).
- Lottermoser, A., 1932, 203, 129. Verflüssigung von Kaolin und Ton durch Alkali (m. E. Schmidl).
- Meisel, Karl, 1932, 203, 312. Dichte von Kupferoxydul (m. F. W. Wrigge).
- Menzel, Walter, 1931, 202, 49. Brom-5-fluorid (m. O. Ruff).
- Meyer, Julius, 1932, 203, 146. Smekal-Raman-Effekt einiger Schwefelverbindungen.
- 1932, 204, 29. Selensäureester (m. W. Hinke).
- Müller, Erich, 1932, 204, 1. Fritz Foerster und sein Werk.
- Müller, J. Fr., 1932, 204, 305. Elektrische Leitfähigkeit und Verbindungstypus der Alkalicarbide (m. A. v. Antropoff).
- Nemilow, W. A., 1932, 204, 41. Legierungen des Platins mit Iridium.
- 1932, 204, 49. Härte, Mikrostruktur, elektr. Widerstand der Eisenplatinlegierungen.
- Neumann, B., 1932, 204, 81. Azotierungswärmen von Lithium, Aluminium, Beryllium und Magnesium (m. C. Kröger u. H. Haebler).
- Nishida, Morio, 1932, 204, 60. Oberflächenspannung des Glases (m. I. Sawai).
- Ortner, Gottfried, 1932, 203, 23. Oxyde des Galliums (m. A. Brukl).
- Quittner, F., 1932, 204, 315. Rhombische Modifikation des Bleichromates (m. J. Sapgir u. N. Rassudowa).
- Radecker, W., 1932, 203, 156. Innere Reibung von Silber und Silber-Kupferlegierungen (m. F. Sauerwald).
- Rassudowa, N., 1932, 204, 315. Rhombische Modifikation des Bleichromates (m. F. Quittner u. J. Sapgir).
- Rath, P., 1931, 202, 191. System: Siliciumdioxid/Wasser (m. A. Simon).
- 1931, 202, 200. System: Zinndioxid/Wasser (m. A. Simon).
- Rây, Prafulla Chandra, 1932, 203, 401. Komplexe Platinverbindungen. Drei- und fünfwertiges Platin (m. S. Ch. S. Gupta).
- Reiff, F., 1931, 202, 375. Tricarbonylnitrosylkobalt.
- Roehrich, Edgar, 1932, 204, 342. Innerkomplexe Verbindungen des fünfwertigen Niobs und Tantals (m. A. Rosenheim).
- Rosenblatt, F., 1932, 204, 351. Konstitution der ammoniakalischen Kupfersalzlösungen.
- Rosenheim, Arthur, 1932, 204, 342. Innerkomplexe Verbindungen des fünfwertigen Niobs und Tantals (m. E. Roehrich).
- Ruff, Otto, 1931, 202, 49. Brom-5-fluorid (m. W. Menzel).
- Saenger, H. H., 1931, 202, 113. Bleikammerprozeß. Nitrosylschwefelsäure, Schwefelsäure und Wasser (m. E. Berl).
- Sagortschev, B., 1931, 202, 62. Fällung von Rhodanverbindungen des Bleis (m. Z. Karaoglanov).
- 1932, 203, 390. Fällungsvorgänge zwischen Pb^{++} und J' -Ionen (m. Z. Karaoglanov).
- Samson-Himmelstjerna, H. O. von, 1931, 202, 329. Entschwefelung des Stahlbades (m. G. Tammann).
- Sapgir, J., 1932, 204, 315. Rhombische Modifikation des Bleichromates (m. F. Quittner u. N. Rassudowa).
- Sapper, Adolf, 1932, 203, 277. Tieftemperaturdichten einiger Halogenide von Elementen der vierten bis sechsten Gruppe (m. W. Biltz u. E. Wünnenberg).
- 1932, 203, 307. Volumetrische Dichtebestimmungen an kleinen Substanzmengen.
- Saslowsky, J. J., 1932, 204, 222. Verbreitung der Elemente und Kurve der Atomvolumina.
- Sauerwald, F., 1932, 203, 64. System Cr-C (und Fe-Cr-C) (m. E. Friemann).
- 1932, 203, 156. Innere Reibung von Silber und Silber-Kupferlegierungen (m. W. Radecker).

- Sawai, Ikutaro, 1932, 204, 60. Oberflächenspannung des Glases (m. M. Nishida).
- Schackmann, H., 1931, 202, 99. Gleichgewicht $\text{FeO} + \text{Mn} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{MnO}$ bei 1550—1560° (m. W. Krings).
- Schenck, Rudolf, 1932, 203, 159. Carbidstudien mit der Methanaufbaumethode (m. Fr. Kurzen u. H. Wesselkock).
- Schmidl, Edmund, 1932, 203, 129. Verflüssigung von Kaolin und Ton durch Alkali (m. A. Lottermoser).
- Schneider, Kurt, 1931, 202, 77. „Magnus-Salze“ (m. E. Hertel).
- Schriftleitung und Verlag der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1932, 203, 1. Otto Ruff zum sechzigsten Geburtstage.
- Schröer, Erich, 1931, 202, 382. „Ringprobe“ zum Nachweis von Nitrationen.
- Schüth, Wilhelm, 1932, 203, 104. Magnetische Messungen an Cuprerverbindungen (m. W. Klemm).
- Schwarz, Robert, 1932, 203, 188. Germanium-2-oxyd (m. E. Huf).
- 1932, 203, 365. Überführungsversuche an Gläsern (m. J. Halberstadt).
- Sieverts, A., 1932, 204, 291. Katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxyds durch Platinmohr (m. H. Brüning).
- Simon, A., 1931, 202, 191. System: Siliciumdioxyd/Wasser (m. P. Rath).
- 1931, 202, 200. System: Zinndioxyd/Wasser (m. P. Rath).
- 1931, 202, 385. Komplexchemisches Verhalten von Lithium. II. Lithium-halogenid-Äthyl- und Propylamin (m. H. Kimmerle).
- Simon, Franz, 1932, 203, 219. Zustand der unterkühlten Flüssigkeiten und Gläser.
- Stock, Alfred, 1932, 203, 228. Konstitution des $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ (m. R. Wierl).
- Stock, J., 1932, 204, 385. Struktur von Eisen(III)hydroxyden aus der Silberferritsynthese (m. A. Krause u. Z. Czapska).
- Stumper, R., 1931, 202, 227. Zersetzung von Calcium- und Magnesiumbicarbonatlösungen.
- 1931, 202, 261. Zersetzung von Calcium- und Magnesiumbicarbonat-Mischlösungen.
- 1931, 202, 270. Einfluß von Verdampfungsgeschwindigkeit und freier Kohlensäure auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der Bicarbonate.
- 1932, 204, 365. Katalyse des thermischen $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Zerfalls.
- Sütterlin, Walther, 1931, 202, 1. Alkoxy-substituierte Borchloride (m. E. Wiberg).
- 1931, 202, 22. Einwirkung von Äther auf Borchlorid (m. E. Wiberg).
- 1931, 202, 31. Einwirkung von Alkohol auf Borchlorid (m. E. Wiberg).
- 1931, 202, 37. Alkohol- und Äthereinwirkung auf Borchlorid. Elektronentheoretische Deutung (m. E. Wiberg).
- Suhrmann, R., 1932, 203, 235. Chemische und elektrische Vorgänge an gasbeladenen Metalloberflächen.
- Tammann, G., 1931, 202, 329. Entschwefelung des Stahlbades (m. H. O. v. Samson-Himmelstjerna).
- 1932, 204, 143. Zersetzung der Dithionate (m. W. Boehme).
- Thiel, Werner, 1932, 203, 120. Struktur aluminiumoxydhaltiger keramischer Farbkörper (m. O. Krause).
- Thönnessen, C., 1932, 203, 405. Polythermen der ternären Systeme aus Vitriol-Alkalisulfat-Wasser. V. (m. A. Benrath).
- Tollert, Hans, 1932, 204, 140. Bestimmung von Kalium mittels Perrheniumsäure.
- Tonn, W., 1931, 202, 292. Umwandlungspunkt des Zirkons (m. R. Vogel).
- Trucksess, R., 1932, 203, 75. Bariumsilicate aus Bariumcarbonat und Kieselsäure (m. G. Grube).
- Tutundzié, S. Panta, 1931, 202, 297. Rotierende Quecksilberelektrode.
- Urmánczy, A., 1931, 202, 172. Löslichkeit des Jodes in wäßrigen Salzlösungen (m. A. v. Kiss).
- Vogel R., 1931, 202, 292. Umwandlungspunkt des Zirkons (m. W. Tonn).
- Walczuk, A., 1931, 202, 403. Lösungskinetik leicht löslicher Stoffe (m. K. Jablczynski u. J. Gutman).

- Wedekind, Edgar, 1931, 202, 209. Magnetische Eigenschaften von 2-Eisen-3-oxyd und Eisen-3-hydroxyd (m. W. H. Albrecht).
- Weibke, Friedrich, 1932, 203, 3. Rhenium und Schwefel; Rheniumheptasulfid (m. W. Biltz).
- 1932, 203, 345. Volumina technischer Gläser (m. W. Biltz).
- Wesselkock, H., 1932, 203, 159. Carbidstudien mit der Methanaufbaumethode (m. R. Schenck u. Fr. Kurzen).
- Wiberg, Egon, 1931, 202, 1. Alkoxy-substituierte Borchloride (m. W. Sütterlin).
- 1931, 202, 22. Einwirkung von Äther auf Borchlorid (m. W. Sütterlin).
- 1931, 202, 31. Einwirkung von Alkohol auf Borchlorid (m. W. Sütterlin).
- 1931, 202, 37. Alkohol- und Äthereinwirkung auf Borchlorid. Elektronentheoretische Deutung (m. W. Sütterlin).
- Wierl, Raimund, 1932, 203, 228. Konstitution des $B_3N_3H_6$ (m. A. Stock).
- Wintner-Hölder, I., 1931, 202, 81. Chromjodide (m. Fr. Hein).
- Woitinek, H., 1932, 203, 39. Bildung von Metallhalogeniden (AgBr) vom Standpunkt des Nernst'schen Wärmesatzes (m. A. Eucken u. K. Clusius).
- Wrigge, Friedrich Wilhelm, 1932, 203, 312. Dichte von Kupferoxydul (m. K. Meisel).
- Wünnenberg, Elisabeth, 1932, 203, 277. Tieftemperaturdichten einiger Halogenide von Elementen der vierten bis sechsten Gruppe (m. W. Biltz u. A. Sapper).

Sachregister

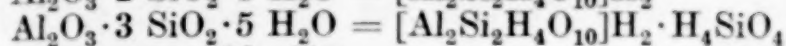
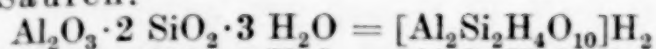
A

- Abbau, isobarer, v. 2-Lanthan-3-oxyd-Hydraten. G. F. Hüttig, M. Kantor, 202, 421.
- d. Lithiumhalogenid-Äthylamin (Propylamin-)verbb. A. Simon, H. Kimmerle, 202, 385.
- v. Silicium-2-oxyd-Hydraten. A. Simon, P. Rath, 202, 191.
- v. Zinn-2-oxyd-Hydraten (Zinnsäuren). A. Simon, P. Rath, 202, 200.
- Abbau, isothermer, v. Permutiten. E. Gruner, E. Hirsch, 204, 321.
- Abbau, thermischer, v. Titan-2-Alkali-6-fluoriden. H. Ginsberg, 204, 225.
- Ablösungsarbeit s. Wärmetönung d. Ablösung.
- Aceton. Tern. Verbb. m. SO_2 u. Aminen. F. Feigl, E. Feigl, 203, 57.
- Acetylendicarbonsäure. Leitverm., el., i. Eisessig; Acidität. A. Hantzsch, W. Langbein, 204, 193.
- Acidität v. Säuren u. Änderung durch Lösungsmittel. A. Hantzsch, W. Langbein, 204, 193.
- Adsorption v. Alkali durch Tonarten. A. Lottermoser, E. Schmidl, 203, 129.
- Äthylather. Einw. a. BCl_3 ; Bldg. v. Additions- u. Substitutionsverbb. E. Wiberg, W. Sütterlin, 202, 22.
- Äthylalkohol. Einw. a. Bor-3-chlorid u. s. Additionsverbb. E. Wiberg, W. Sütterlin, 202, 31.
- Einw. a. chlorierte Borsäureester u. BCl_3 . E. Wiberg, W. Sütterlin, 202, 1.
- Äthylamin. Komplexverbb. m. Lithiumhalogeniden. A. Simon, H. Kimmerle, 202, 385.
- 3-Äthyl-1-ortho-borat. Darst., Dampfdruck, Kp. E. Wiberg, W. Sütterlin, 202, 1.
- 2-Äthyl-1-selenat. Darst., Verh. b. Dest. J. Meyer, W. Hinke, 204, 29.
- Agar. Katalysator d. Zerfalls v. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ i. Lsg. R. Stumper, 204, 365.
- Alterung v. 2-Eisen-3-oxyd-Hydraten, verfolgt am Magnetismus. W. H. Albrecht, E. Wedekind, 202, 209.
- Aluminium. Best. d. Gehaltes an Al_2O_3 . F. L. Hahn, 204, 40.
- Rk. m. N_2 ; Wärmetönung. B. Neumann, C. Kröger, H. Haebler, 204, 81.
- Siedelinien d. bin. Lsgg. m. Zn u. Mg. W. Leitgeb, 202, 305.
- 2-Aluminium-1-Ammonium-5-Hydro-2-oxy-2-ortho-silicat (Permutit). Entwässerung, Abbau, Dampfdruck, Verh. geg. NH_3 . E. Gruner, E. Hirsch, 204, 321.
- 2-Aluminium-2-Ammonium-8-Hydro-2-oxy-3-ortho-silicat (Permutit). Verh. geg. NH_3 . E. Gruner, E. Hirsch, 204, 321.
- s. auch Alumosilicate.
- 2-Aluminium-1-Barium-4-Hydro-2-oxy-2-ortho-silicat (Permutit). Entwässerung, Dampfdruck, Verh. geg. NH_3 . E. Gruner, E. Hirsch, 204, 321.
- Verh. geg. Sulfidlsg., Blaufärbg., Mechanismus d. S-aufnahme. E. Gruner, E. Hirsch, 204, 232.
- 2-Aluminium-1-Barium-8-Hydro-2-oxy-3-ortho-silicat (Permutit). Verh. geg. NH_3 . E. Gruner, E. Hirsch, 204, 321.
- s. auch Alumosilicate.
- 2-Aluminium-1-Calcium-4-Hydro-2-oxy-2-ortho-silicat (Permutit). Entwässerung, Dampfdruck, Verh. geg. NH_3 . E. Gruner, E. Hirsch, 204, 321.
- 2-Aluminium-1-Calcium-8-Hydro-2-oxy-3-ortho-silicat (Permutit). Verh. geg. NH_3 . E. Gruner, E. Hirsch, 204, 321.
- s. auch Alumosilicate.
- 2-Aluminium-1-Kalium-5-Hydro-2-oxy-2-ortho-silicat (Permutit). Entwässerung, Verh. geg. NH_3 . E. Gruner, E. Hirsch, 204, 321.
- s. auch Alumosilicate.
- 2-Aluminium-1-Kupfer-4-Hydro-2-oxy-2-ortho-silicat (Permutit). Entwässerung, Verh. geg. NH_3 . E. Gruner, E. Hirsch, 204, 321.

- 2-Aluminium-1-Kupfer-8-Hydro-2-oxy-3-ortho-silicat** (Permutit). Verh. geg. NH_3 . E. Gruner, E. Hirsch, 204, 321.
- 2-Aluminium-1-Mangan-4-Hydro-2-oxy-2-ortho-silicat** (Permutit). Entwässerung, Verh. geg. NH_3 . E. Gruner, E. Hirsch, 204, 321.
- 2-Aluminium-1-Mangan-8-Hydro-2-oxy-3-ortho-silicat** (Permutit). Verh. geg. NH_3 . E. Gruner, E. Hirsch, 204, 321.
- 2-Aluminium-2-Natrium-4-Hydro-2-oxy-2-ortho-silicat** (Permutit). Entwässerung, Dampfdruck, Verh. geg. NH_3 . E. Gruner, E. Hirsch, 204, 321.
— Verh. geg. Na_2S -lsg., Blaufärbg., Mechanismus d. Schwefelaufnahme; Bez. z. Ultramarin. E. Gruner, E. Hirsch, 204, 232, 247.
- 2-Aluminium-2-Natrium-8-Hydro-2-oxy-3-ortho-silicat** (Permutit). Verh. geg. NH_3 , Entwässerung. E. Gruner, E. Hirsch, 204, 321.
— Verh. geg. Sulfidlsg., Blaufärbg., Mechanismus d. Schwefelaufnahme; Bez. z. Ultramarin. E. Gruner, E. Hirsch, 204, 232, 247.
- 2-Aluminium-2-Natrium-8-Hydro-2-oxy-2-ortho-silicat-2-meta-silicat** (Permutit). Verh. geg. NH_3 . E. Gruner, E. Hirsch, 204, 321.
— s. auch Alumosilicate.
- Aluminium-Natriumsilicatgläser**. Ber. d. D. W. Biltz, F. Weibke, 203, 345.
- 2-Aluminium-1-Nickel-4-Hydro-2-oxy-2-ortho-silicat** (Permutit). Entwässerung, Verh. geg. NH_3 . E. Gruner, E. Hirsch, 204, 321.
- Aluminium-1-nitrid**. Bldgs.-wärme; Einfl. v. Katalysatoren a. s. Bldg. a. d. Elementen. B. Neumann, C. Kröger, H. Haebler, 204, 81.
- 2-Aluminium-3-oxyd**. Gehaltsbest. i. Al. F. L. Hahn, 204, 40.
— s. Spinelle als Bestandteile keram. Farbkörper. O. Krause, W. Thiel, 203, 120.
- Aluminiumsilicate**. Mischsalze m. anderen Silicaten (Permutite); Entwässerung; Verh. geg. fl. NH_3 . E. Gruner, E. Hirsch, 204, 321.
— Molarräume. W. Biltz, A. Lemke, 203, 330.
— s. auch Alumosilicate u. Aluminium-Metall-silicate.
- Aluminiumsilicat (Ton)**. Verflüssigung durch Alkalien. A. Lottermoser, E. Schmidl, 203, 129.
- 2-Aluminium-6-Hydro-2-oxy-2-ortho-silicat** (Permutit). Entwässerung, Verh. geg. NH_3 . E. Gruner, E. Hirsch, 204, 321.
— s. auch Alumosilicate (Säuren).
- Alumosilicate**. D. u. Molarraum. W. Biltz, A. Lemke, 203, 330.
- Alumosilicate (Permutite)**. Ammoniumsalze:
 $0,5 (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O} = [\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{10}]\text{H}(\text{NH}_4)$
 $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} = [\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{10}](\text{NH}_4)_2 \cdot \text{H}_4\text{SiO}_4$
 $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} = [\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{10}](\text{NH}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{SiO}_3$
 E. Gruner, 202, 337.
 — s. auch Aluminium-Ammonium-silicat.
- Hydraziniumsalze:
 $0,5 (\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$
 $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
 $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
 E. Gruner, 202, 337.
- Kaliumsalz:
 $0,5 \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O} = [\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{10}]\text{KH}$
 E. Gruner, 202, 337.
 — s. auch Aluminium-Kalium-silicat.
- Natriumsalze:
 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} = [\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{10}]\text{Na}_2$
 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} = [\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{10}]\text{Na}_2 \cdot \text{H}_4\text{SiO}_4$
 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} = [\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{10}]\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{SiO}_3$
 E. Gruner, 202, 337.
- Natriumsalze:
 $3 (\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) = [\text{Al}_6\text{Si}_6\text{H}_{12}\text{O}_{30}]\text{Na}_6$, Hydrolyse
 $3 (\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}) = [\text{Al}_6\text{Si}_6\text{H}_{12}\text{O}_{30}]\text{Na}_6 \cdot 3 \text{H}_4\text{SiO}_4$, Hydrolyse
 E. Gruner, 202, 358.
 — s. auch Aluminium-Natrium-silicat.

Alumosilicate (Permutite)

— Säuren:



E. Gruner, 202, 337.

— s. auch Aluminium-Hydro-silicat.

— Säure-Hydro-per-oxyd-verb.:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2 = [\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{10}]\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2 = [\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{10}]\text{H}_2 \cdot \text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$$

E. Gruner, 202, 337.

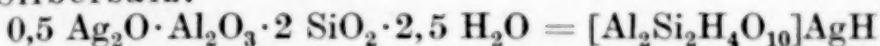
— Säure-Schwefel-2-oxyd-verb.:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2 = [\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{10}]\text{H}_2 \cdot \text{SO}_2$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2 = [\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_{10}]\text{H}_2 \cdot \text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{SO}_2$$

E. Gruner, 202, 337.

— Silbersalz:



E. Gruner, 202, 337.

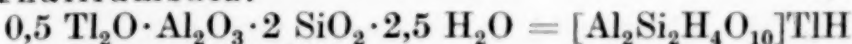
— Silbersalz:



E. Gruner, 202, 358.

— s. auch Aluminium-Silber-silicat.

— Thalliumsalz:



E. Gruner, 202, 337.

Amine. Tern. Verb. m. SO_2 u. Ketonen. F. Feigl, E. Feigl, 203, 57.

Ammoniak. Einfl. a. Extinktion u. Gleichgew. i. Kupferamminlsgg. F. Rosenblatt, 204, 351.

Ammoniak, flüssiges. Einw. a. Permutite. E. Gruner, 202, 337.

— Verh. geg. Permutite. E. Gruner, E. Hirsch, 204, 321.

Ammoniumchlorid. Einfl. v. Pektin a. d. Kristalltracht. F. Ehrlich, 203, 26.

Ammoniumpermutite. Darst.; Umwandlungsrkk. E. Gruner, 202, 337.

— Verh. b. Erhitzen, Dampfdruck; Verh. geg. fl. NH_3 . E. Gruner, E. Hirsch, 204, 321.

— s. auch Alumosilicat u. Aluminium-Ammoniumsilicat.

Ammoniumsulfat. Lösl.-gleichgew. i. Syst. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - ZnSO_4 - H_2O . A. Benrath, 202, 161.

2-Ammonium-2thionat-0,5-Hydrat. Zerfall b. Erhitzen. G. Tammann, W. Boehme, 204, 143.

Analyse. Best. v. Per-Chlorat, auch neben Nitrat, Halogenid od. Halogenat. L. Birckenbach, J. Goubeau, 203, 9.

— Best. v. Eisen, Kupfer, Titan m. Dichlor-8-Oxychinolin, auch neben anderen Mett. R. Berg, 204, 208.

— Nachw. v. Metallen m. Subst.-Prodd. d. 8-Oxychinolin. R. Berg, 204, 208.

— Nachw. v. Nitration m. Fe^{++} . E. Schröer, 202, 382.

Antimon. Sdp. b. Atm.-druck; Siedelinien d. bin. Legg. m. Pb, Zn, Mg, Bi. W. Leitgeb, 202, 305.

Antimon-3-bromid. Darst., D., Kp., Smp. W. Biltz, A. Sapper, 203, 277.

Antimon-3-chlorid. D., Kp., Smp. W. Biltz, A. Sapper, 203, 277.

Antimon-3-jodid. Darst., D., Smp. W. Biltz, A. Sapper, 203, 277.

Apparat z. Best. v. Per-Chlorat. L. Birckenbach, J. Goubeau, 203, 9.

— z. Best. d. Dampfdrucke v. Chrom-2-jodid. Fr. Hein, I. Wintner-Hölder, 202, 81.

— z. Best. d. Dampfdruck v. Nitrosylschwefelsäurelsgg. i. Schwefelsäure. E. Berl, H. H. Saenger, 202, 113.

— z. Best. d. Katalyse d. Zerfalls v. H_2O_2 durch Platinmohr. A. Sieverts, H. Brüning, 204, 291.

— z. Best. spez. Wärmen b. tiefen Tempp. A. Eucken, K. Clusius, H. Woi-tinek, 203, 39.

- Apparat** z. Best. d. Zähigkeit v. Tonsuspensionen. A. Lottermoser, E. Schmidl, **203**, 129.
- z. Darst. v. Brom-5-fluorid. O. Ruff, W. Menzel, **202**, 49.
- z. Darst. v. Silicium-2-oxyd-Hydraten aus Silicaten u. z. Abbau. A. Simon, P. Rath, **202**, 191.
- z. Darst. u. Untersuchung d. Alkoxy subst.-prodd. v. BCl_3 . E. Wiberg, W. Sütterlin, **202**, 1.
- z. Darst. v. wasserfr. Uran-6-fluorid. A. v. Grosse, **204**, 184.
- Hochfrequenzofen z. Best. d. Sdpp. v. Metallen. W. Leitgeb, **202**, 305.
- Quecksilberelektrode, rotierende, z. Elektroanalyse. P. S. Tutundžić, **202**, 297.
- Volumenometer f. Dichtebest. kleiner Stoffmengen. A. Sapper, **203**, 307.
- Arsen-3-bromid**. Darst., D., Kp., Smp. W. Biltz, A. Sapper, **203**, 277.
- Arsen-3-chlorid**. Darst., D., Kp. W. Biltz, A. Sapper, **203**, 277.
- Arsen-3-jodid**. Darst., D., Smp. W. Biltz, A. Sapper, **203**, 277.
- Atomraum** d. Halogene u. d. Elemente d. 4.—6. Gruppe i. ihren Verbb. b. tiefen Temp. W. Biltz, A. Sapper, **203**, 277.
- Atomraumkurve** d. Elemente; Bez. z. Häufigkeit. J. J. Saslawsky, **204**, 222.
- Ausdehnungskoeffizient** v. Halogeniden d. Elemente d. 4.—6. Gruppe. W. Biltz, A. Sapper, **203**, 277.
- v. Hydriden d. Elemente d. 4.—7. Gruppe. W. Biltz, A. Lemke, **203**, 321.
- Aussalzung** v. Jod durch Elektrolyte. Á. v. Kiss, A. Urmánczy, **202**, 172.
- Austenit**. Gleichgew. i. Syst. Fe-C-O. E. Jänecke, **204**, 257.
- Azobenzol**. Lsgs.-kinetik. K. Jablczynski, A. Walczuk, **202**, 403.
- Azobenzolsulfosäure**. Leitverm., el., u. Katalyse v. Diazoessigester i. Eisessig; Acidität. A. Hantzsch, W. Langbein, **204**, 193.

B

- Bariumcarbonat**. Rk. m. SiO_2 i. festem Zustand; Einfl. v. Zusätzen sowie Herst. u. Verhältnis d. Kompp. W. Jander, E. Hoffmann, **202**, 135.
- Therm. Zerfall; Rk. m. SiO_2 u. Bariumsiliat im festen Zustand. G. Grube, R. Trucksess, **203**, 75.
- Barium-2-chlorid**. Einfl. a. d. Lösl. v. Jod. Á. v. Kiss, A. Urmánczy, **202**, 172.
- Katalysator d. Zerfalls v. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ i. Lsg. R. Stumper, **204**, 365.
- Barium-2-hydroxyd**. Einw. a. Eisen-5-carbonyl unter Bldg. v. $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ u. BaCO_3 . W. Hieber, F. Leutert, **204**, 145.
- Barium-Natriumsiliatgläser**. Ber. d. D. W. Biltz, F. Weibke, **203**, 345.
- Barium-2-nitrat**. Einfl. a. d. Lösl. v. Jod. Á. v. Kiss, A. Urmánczy, **202**, 172.
- Barium-1-oxyd**. Rk. m. FeS. G. Tammann, H. O. v. Samson-Himmelstjerna, **202**, 329.
- Bariumpermutit**. Entwässerung, Wässerung, Dampfdruck, Verh. geg. fl. NH_3 . E. Gruner, E. Hirsch, **204**, 321.
- Verh. geg. Sulfidlgg.; Blaufärbg., Rk.-mechanismus d. S-aufnahme. E. Gruner, E. Hirsch, **204**, 232, 247.
- s. auch Alumosilicate u. Aluminium-Barium-siliat.
- Barium-per-rhenat**. Lösl. H. Tollert, **204**, 140.
- Barium-meta-siliat**. Bldg. a. BaCl_2 u. SiO_2 i. festem Zustand; Bldgs.-wärme. G. Grube, R. Trucksess, **203**, 75.
- 2-Barium-1-ortho-siliat**. Bldg. a. $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$ od. BaSiO_3 i. festem Zustand; Gleichgew. d. Rk. $\text{BaSiO}_3 + \text{BaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ba}_2\text{SiO}_4 + \text{CO}_2$; Bldgs.-wärme. G. Gruber, R. Trucksess, **203**, 75.
- 3-Barium-1-oxo-1-ortho-siliat**. Bldg. a. $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$ (od. Ba_2SiO_4) i. festem Zustand; Bldgs.-wärme; Gleichgew., het., d. Rk.: $\text{BaCO}_3 + \text{Ba}_2\text{SiO}_4 = 3 \text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$. G. Grube, R. Trucksess, **203**, 75.
- 4-Barium-2-oxo-1-ortho-siliat**. Bldg. a. $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$ (od. Ba_2SiO_4) i. festen Zustand; Bldgs.-wärme; Gleichgew., het., d. Rk.: $(\text{BaO})_3 \cdot \text{SiO}_2 + \text{BaCO}_3 \rightleftharpoons (\text{BaO})_4 \cdot \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$. G. Grube, R. Trucksess, **203**, 75.
- Barium-2thionat-2-Hydrat**. Zerfall b. Erhitzen. G. Tammann, W. Boehme, **204**, 143.

- Basen.** Einw. a. Nickel-4-carbonyl ohne od. mit O_2 . W. Hieber, H. Kaufmann, 204, 174.
- Beryllium.** Rk. m. N_2 ; Wärmetönung. B. Neumann, C. Kröger, H. Haebler, 204, 81.
- Beryllium-Natriumsilicatgläser.** Ber. d. D. W. Biltz, F. Weibke, 203, 345.
- 3-Beryllium-2-nitrid.** Bldgs.-wärme. B. Neumann, C. Kröger, H. Haebler, 204, 81.
- Bildungswärme** s. Wärmetönung d. Bldg.
- Blei.** Anwdg. z. Entschwefelung v. flüss. Eisen. G. Tammann, H. O. v. Samson-Himmelstjerna, 202, 329.
- Sdp. b. Atm.-druck; Siedelinien d. bin. Legg. m. Sb, Bi, Cd, Zn, Mg, Tl. W. Leitgeb, 202, 305.
- Bleiacetat.** Fällg. m. CNS'. Z. Karaoglanov, B. Sagortschev, 202, 62.
- Bleichromat.** Rhomb. Form; Röntgendiagramm. F. Quittner, J. Sapgir, N. Rasudowa, 204, 315.
- Blei-2-jodid.** Fällg. m. SO_4'' . Z. Karaoglanov, B. Sagortschev, 203, 390.
- Blei-Kaliumsilicatgläser.** Ber. d. D. W. Biltz, F. Weibke, 203, 345.
- Blei-Natriumsilicatgläser.** Ber. d. D. W. Biltz, F. Weibke, 203, 345.
- Blei-2-nitrat.** Fällg. m. CNS'. Z. Karaoglanov, B. Sagortschev, 202, 62.
- Fällg. m. SO_4'' , CrO_4'' , C_2O_4'' i. Ggw. v. J' u. anderen Halogenionen. Z. Karaoglanov, B. Sagortschev, 203, 390.
- Bleioxalat.** Fällg. a. $Na_2C_2O_4$ u. $Pb(CNS)_2$. Z. Karaoglanov, B. Sagortschev, 202, 62.
- Blei-1-oxyd.** Rk. m. FeS. G. Tammann, H. O. v. Samson-Himmelstjerna, 202, 329.
- Blei-2-rhodanid.** Fällg. a. Bleisalzen m. CNS'; Umsetzg. d. Lsg. m. SO_4'' u. C_2O_4'' ; Lösl. Z. Karaoglanov, B. Sagortschev, 202, 62.
- Blei-1-hydroxy-1-rhodanid.** Fällg. a. Bleisalzen m. CNS'; Lösl. Z. Karaoglanov, B. Sagortschev, 202, 62.
- Blei-meta-silicat.** D., Molarraum. W. Biltz, A. Lemke, 203, 330.
- Blei-1-sulfat.** Fällg. a. H_2SO_4 u. $Pb(CNS)_2$. Z. Karaoglanov, B. Sagortschev, 202, 62.
- Borate** v. Kobaltamminen (Co^{III}). R. Graf, 204, 187.
- Bor-3-chlorid.** Einw. a. Alkohol u. Äther; elektronentheoret. Deutung d. Rk. E. Wiberg, W. Sütterlin, 202, 37.
- Rkk. m. Methyl- u. Äthylalkohol; Subst. v. Cl durch Alkoxyl. E. Wiberg, W. Sütterlin, 202, 1.
- Verh. geg. Äthyläther; Bldg. v. Additions- u. Substitutionsverbb. E. Wiberg, W. Sütterlin, 202, 22.
- Verh. geg. Alkohol. E. Wiberg, W. Sütterlin, 202, 31.
- Verh. geg. HF, $HN(CH_3)_2$, $HC(CH_3)_3$. E. Wiberg, W. Sütterlin, 202, 37.
- Bor-1-oxo-1-chlorid.** Bldg. a. $BCl_2(OCH_3)$. E. Wiberg, W. Sütterlin, 202, 1.
- Bor-3-chlorid-1-Äthyläther.** E. Wiberg, W. Sütterlin, 202, 22.
- Verh. geg. Äthylalkohol. E. Wiberg, W. Sütterlin, 202, 31.
- Bor-1-chlorid-2-äthylat.** Darst., Dampfdruck, Kp., chem. Verh. E. Wiberg, W. Sütterlin, 202, 1.
- Bor-2-chlorid-1-äthylat.** Darst., Dampfdruck, Kp. E. Wiberg, W. Sütterlin, 202, 1.
- 2-Bor-4-chlorid-2-äthylat-1-Äthyläther.** E. Wiberg, W. Sütterlin, 202, 22.
- Bor-3-chlorid-1-Methyläther.** Darst., phys. u. chem. Verh. E. Wiberg, W. Sütterlin, 202, 22.
- Bor-1-chlorid-2-methylat.** Darst., Dampfdruck, Smp., Kp., chem. Verh. E. Wiberg, W. Sütterlin, 202, 1.
- Bor-2-chlorid-1-methylat.** E. Wiberg, W. Sütterlin, 202, 22.
- Darst., Dampfdruck, Smp., Kp., therm. Zerfall, chem. Verh. E. Wiberg, W. Sütterlin, 202, 1.
- 2-Bor-4-chlorid-2-methylat-1-Methyläther.** Darst., Zers. E. Wiberg, W. Sütterlin, 202, 22.
- Bor-3-chlorid-1-Trimethylamin.** Darst., Verh. geg. Alkohol. E. Wiberg, W. Sütterlin, 202, 31.

- Bor-Natriumsilicatgläser.** Ber. d. D. W. Biltz, F. Weibke, **203**, 345.
Borsäure-3-Äthylester. Darst., Dampfdruck, Kp. E. Wiberg, W. Sütterlin, **202**, 1.
Borsäure-Äthylester, chlorierte. E. Wiberg, W. Sütterlin, **202**, 1.
Borsäure-3-Methylester. Darst., Dampfdruck, Smp., Kp., chem. Verh. E. Wiberg, W. Sütterlin, **202**, 1.
Borsäure-Methylester, chlorierte. E. Wiberg, W. Sütterlin, **202**, 1.
3-Bor-3-Stickstoff-6-hydrid, $B_3N_3H_6$. Konst., Elektronenbeugung. A. Stock, R. Wierl, **203**, 228.
Brenzcatechin. Komplexverb. m. Niob u. Tantal. A. Rosenheim, E. Roehrich, **204**, 342.
Brom. Einw. a. Brom-5-fluorid. O. Ruff, W. Menzel, **202**, 49.
 — Raumbeanspr. i. Bromiden. W. Biltz, A. Sapper, **203**, 277.
Brom-5-fluorid. Darst., D., Dampfdruck, Smp., Kp., chem. Verh. O. Ruff, W. Menzel, **202**, 49.
Bromform. D., K., Smp., Darst. W. Biltz, A. Sapper, **203**, 277.
Bromwasserstoff. D. u. Molarraum b. tiefen Tempp. W. Biltz, A. Lemke, **203**, 321.

C

- Cadmium.** Siedep. b. Atm.-druck; Siedelinien d. bin. Lsgg. m. Pb, Mg, Zn. W. Leitgeb, **202**, 305.
Cadmium-2-Kalium-2-sulfat-1,5-Hydrat. Existenzgeb. u. Lösl. i. Syst. $CdSO_4-K_2SO_4-H_2O$. A. Benrath, C. Thönnessen, **203**, 405.
Cadmium-2-Kalium-2-sulfat-4-Hydrat. Existenzgeb. u. Lösl. i. Syst. $CdSO_4-K_2SO_4-H_2O$. A. Benrath, C. Thönnessen, **203**, 405.
3-Cadmium-2-Kalium-4-sulfat-2-Hydrat. Existenzgeb. u. Lösl. i. Syst. $CdSO_4-K_2SO_4-H_2O$. A. Benrath, C. Thönnessen, **203**, 405.
3-Cadmium-2-Kalium-4-sulfat-5-Hydrat. Existenzgeb. u. Lösl. i. Syst. $CdSO_4-K_2SO_4-H_2O$. A. Benrath, C. Thönnessen, **203**, 405.
3-Cadmium-4-Kalium-5-sulfat-1-Hydrat. Existenzgebiet u. Lösl. i. Syst. $CdSO_4-K_2SO_4-H_2O$. A. Benrath, C. Thönnessen, **203**, 405.
2-Cadmium-2-Rubidium-3-sulfat. Existenzgebiet u. Lösl. i. Syst. $CdSO_4-Rb_2SO_4-H_2O$. A. Benrath, C. Thönnessen, **203**, 405.
Cadmium-2-Rubidium-2-sulfat-2-Hydrat. Existenzgebiet u. Lösl. i. Syst. $CdSO_4-Rb_2SO_4-H_2O$. A. Benrath, C. Thönnessen, **203**, 405.
Cadmium-2-Rubidium-2-sulfat-6-Hydrat. Existenzgeb. u. Lösl. i. Syst. $CdSO_4-Rb_2SO_4-H_2O$. A. Benrath, C. Thönnessen, **203**, 405.
3-Cadmium-2-Rubidium-4-sulfat-5-Hydrat. Existenzgebiet u. Lösl. i. Syst. $CdSO_4-Rb_2SO_4-H_2O$. A. Benrath, C. Thönnessen, **203**, 405.
2-Cadmium-1-ortho-silicat. D., Molarraum. W. Biltz, A. Lemke, **203**, 330.
Cadmiumsulfat. Lösl.-gleichgew. i. Syst. $CdSO_4-K_2SO_4-H_2O$, $CdSO_4-Tl_2SO_4-H_2O$ u. $CdSO_4-Rb_2SO_4-H_2O$. A. Benrath, C. Thönnessen, **203**, 405.
Cadmiumsulfat-1-Hydrat. Lösl., Uwp.; Lösl.-gleichgew. i. Syst. $CdSO_4-R_2SO_4-H_2O$ ($R = K, Rb, Tl$). A. Benrath, C. Thönnessen, **203**, 405.
Cadmiumsulfat- $\frac{8}{3}$ -Hydrat. Lösl., Löslich.-gleichgew. i. Syst. $CdSO_4-R_2SO_4-H_2O$ ($R = K, Rb, Tl$). A. Benrath, C. Thönnessen, **203**, 405.
2-Cadmium-2-Thallium-3-sulfat. Existenzgebiet u. Lösl. i. Syst. $CdSO_4-Tl_2SO_4-H_2O$. A. Benrath, C. Thönnessen, **203**, 405.
3-Cadmium-2-Thallium-4-sulfat-5-Hydrat. Existenzgeb. u. Lösl. i. Syst. $CdSO_4-Tl_2SO_4-H_2O$. A. Benrath, C. Thönnessen, **203**, 405.
Calciumcarbid. Bldg. a. Ca_3P_2 u. C; Einw. a. $Ca_3P_2O_8$. H. H. Franck, H. Fuldner, **204**, 97.
Calciumcarbonat. Bldg. b. Zerfall v. *Hydro-Carbonatlsgg.* R. Stumper, **202**, 227.
 — Katalysator d. Zerfalls v. $Ca(HCO_3)_2$ i. Lsg. R. Stumper, **204**, 365.
 — Rk. m. MoO_3 i. festem Zustand; Einfl. v. Zusätzen sowie Herst. u. Verhältnis d. Kompp. W. Jander, E. Hoffmann, **202**, 135.
Calcium-2-Hydro-2-carbonat. Katalyse d. Zerfalls i. Lsg. durch Salze, Kolloide u. Pulver. R. Stumper, **204**, 365.

- Calcium-2-Hydro-2-carbonat.** Rk.-kinetik d. Zerfalls in Abhäng. v. Bewegung u. CO_2 -gehalt d. Lsg. R. Stumper, **202**, 270.
 — Rk.-kinetik d. Zerfalls i. d. Hitze. R. Stumper, **202**, 227.
 — Rk.-kinetik d. Zerfalls i. Lsgs.-gemischen v. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ u. $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. R. Stumper, **202**, 261.
- Calcium-2-chlorid.** Einfl. a. d. Lösl. v. Jod. Á. v. Kiss, A. Urmánczy, **202**, 172.
 — Katalysator d. Zerfalls v. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ i. Lsg. R. Stumper, **204**, 365.
- Calcium-2-fluorid.** Einfl. a. d. Rk. zw. BaCO_3 u. SiO_2 . W. Jander, E. Hoffmann, **202**, 135.
- Calcium-2-hydroxyd.** Einw. a. Quarz (SiO_2) unter Silicatbldg. H. Brintzinger, W. Bubam, **203**, 18.
- Calciumion.** Einfl. a. d. Verflüssigung v. Ton durch Alkali. A. Lottermoser, E. Schmidl, **203**, 129.
- Calcium-Kaliumsilicatgläser.** Ber. d. D. W. Biltz, F. Weibke, **203**, 345.
- Calcium-Lithiumsilicatgläser.** Ber. d. D. W. Biltz, F. Weibke, **203**, 345.
- Calcium-Magnesiumsilicatgläser.** Ber. d. D. W. Biltz, F. Weibke, **203**, 345.
- Calcium-Natriumsilicatgläser.** Ber. d. D. W. Biltz, F. Weibke, **203**, 345.
- Calcium-2-nitrat.** Einfl. a. d. Lösl. v. Jod. Á. v. Kiss, A. Urmánczy, **202**, 172.
- Calcium-1-oxyd.** Bldg. b. Red. v. Calcium-*ortho*-phosphat m. Kohle od. CaC_2 . H. H. Franck, H. Földner, **204**, 97.
 — Rk. m. Eisen-1-sulfid. G. Tammann, H. O. v. Samson-Himmelstjerna, **202**, 329.
 — Rkk. m. Kupfer-Zinnlegg. i. Ggw. v. O_2 unter Bldg. v. Ca-stannat. J. A. Hedvall, F. Ilander, **203**, 373.
- Calciumpermutit.** Entwässerung, Wässerung, Dampfdruck, Verh. geg. fl. NH_3 . E. Gruner, E. Hirsch, **204**, 321.
 — s. auch Aluminium-Calcium-silicat.
- 3-Calcium-2-ortho-phosphat.** Reduktion zu Phosphor m. C od. Ca_3P_2 ; Mechanismus, Gleichgew., Wärmetönung d. Rkk. i. Syst. Ca-P-O-C mit u. ohne Zusatz v. SiO_2 . H. H. Franck, H. Földner, **204**, 97.
- 3-Calcium-2-phosphid.** Bldg. a. Calcium-*ortho*-phosphat u. Kohle u. Rk. m. $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ od. C. H. H. Franck, H. Földner, **204**, 97.
 — Bldgs.-wärme. H. H. Franck, H. Földner, **204**, 97.
- Calciumphosphit.** Bldg. b. Red. v. $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ m. Kohle. H. H. Franck, H. Földner, **204**, 97.
- Calciumsalze, unlösliche.** Katalysatoren d. Zerfalls v. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ i. Lsg. R. Stumper, **204**, 365.
- Calciumsilicat.** Bldg. a. Quarz (SiO_2) u. $\text{Ca}(\text{OH})_2$. H. Brintzinger, W. Bubam, **203**, 18.
- Calcium-meta-silicat.** Bldg. b. Red. v. Calcium-*ortho*-phosphat durch Kohle i. Ggw. v. SiO_2 . H. H. Franck, H. Földner, **204**, 97.
- Calcium-1-meta-stannat.** Bldg. b. Erhitzen v. Kupfer-Zinnlegg. i. Ggw. v. O_2 m. CaO . J. A. Hedvall, F. Ilander, **203**, 373.
- Carbide d. Alkalimetalle; el. Leitverm.; Ionenleitg.** A. v. Antropoff, J. Fr. Müller, **204**, 305.
 — v. Eisen, Chrom, Wolfram, Molybdän; Bldg. a. d. Metallen u. CH_4 . R. Schenck, F. Kurzen, H. Wesselkock, **203**, 159.
- Carbonate.** Katalysatoren d. Zerfalls v. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ i. Lsg. R. Stumper, **204**, 365.
- Hydro-Carbonat** v. Calcium u. Magnesium; Rk.-Kinetik d. Zerfalls i. Abhäng. v. Bewegung u. CO_2 -gehalt d. Lsg. R. Stumper, **202**, 270.
 — v. Calcium u. Magnesium; Rk.-Kinetik d. Zerfalls ihrer Lsgg. i. d. Hitze. R. Stumper, **202**, 227.
 — v. Calcium u. Magnesium; Rk.-Kinetik d. Zerfalls ihrer Lsgs.-gemische i. d. Hitze. R. Stumper, **202**, 261.
- Carbonyl** v. Kobalt, Nickel, Eisen; Konst. F. Reiff, **202**, 375.
 — s. auch Metallcarbonyl.
- Cementit.** Gleichgew. i. Syst. Fe-C-O. E. Jänecke, **204**, 257.
- Chlor.** Raumbeanspr. i. Chloriden. W. Biltz, A. Sapper, **203**, 277.

- Per-Chlorat.** Best., allein u. neben Halogenid, Halogenat u. Nitrat. L. Birckenbach, J. Goubeau, **203**, 9.
- Chloride.** Einfl. a. d. Lösl. v. Jod. Á. v. Kiss, A. Urmánczy, **202**, 172.
- Chlormethyl.** D., Kp. W. Biltz, A. Sapper, **203**, 277.
- Chloroform.** Darst., D., Kp. W. Biltz, A. Sapper, **203**, 277.
— D. A. Sapper, **203**, 307.
- Per-Chlorsäure.** Best. allein u. neben Halogeniden, Halogenaten od. Nitraten. L. Birckenbach, J. Goubeau, **203**, 9.
— Leitverm., el., u. Katalyse v. Diazoessigester i. Eisessig; Acidität. A. Hantzsch, W. Langbein, **204**, 193.
- Chlorsulfonsäure.** Ramanfrequenzen. J. Meyer, **203**, 146.
- Chlorwasserstoff.** D. b. tiefen Tempp., Molarraum. W. Biltz, A. Lemke, **203**, 321.
- Chrom.** Cementierung durch CH_4 ; Gleichgew., het., zw. CH_4 u. Cr (Cr-carbid). R. Schenck, F. Kurzen, H. Wesselkock, **203**, 159.
— Legg., bin. m. C; Erstarrung, Kleingef.; Smp. E. Friemann, F. Sauerwald, A. Wintrich, **203**, 64.
— Verh. d. kompakten u. pyrophoren Met. geg. Jod. Fr. Hein, J. Wintner-Hölder, **202**, 81.
— Wärmetöng. d. Rk. m. N_2 i. Ggw. v. Li_3N . B. Neumann, C. Kröger, H. Haebler, **204**, 81.
- Chromamalgam.** Darst. Fr. Hein, J. Wintner-Hölder, **202**, 81.
- Chromat.** Verh. geg. Silberpermutit. E. Gruner, **202**, 358.
- Per-Chromate.** Konst. K. Gleu, **204**, 67.
- Chromation.** Füllg. m. Pb^{++} i. Ggw. v. J' . Z. Karaoglanov, B. Sagortschev, **203**, 390.
- 3-Chrom-2-carbid.** Gleichgew., het., m. Cr-C-schmelzen. E. Friemann, F. Sauerwald, A. Wintrich, **203**, 64.
- 4-Chrom-1-carbid.** Gleichgew., het., m. Cr-C-schmelzen. E. Friemann, F. Sauerwald, A. Wintrich, **203**, 64.
- 5-Chrom-2-carbid.** Bldg. a. Cr u. CH_4 . R. Schenck, F. Kurzen, H. Wesselkock, **203**, 159.
- 7-Chrom-3-carbid.** Gleichgew., het., m. Cr-C-schmelzen. E. Friemann, F. Sauerwald, A. Wintrich, **203**, 64.
- Chrom-2-jodid.** Darst., Smp., Dampfdruck; Umwandlg. i. CrJ_3 . Fr. Hein, J. Wintner-Hölder, **202**, 81.
- Chrom-3-jodid.** Darst. i. Gemisch m. CrJ_2 . Fr. Hein, J. Wintner-Hölder, **202**, 81.

D

- Dampfdichte** v. Brom-5-fluorid. O. Ruff, W. Menzel, **202**, 49.
- Dampfdruck** v. Borsäureestern. E. Wiberg, W. Sütterlin, **202**, 1.
— v. Brom-5-fluorid. O. Ruff, W. Menzel, **202**, 49.
— v. Chrom-2-jodid u. s. Gemischen m. Chrom-3-jodid. Fr. Hein, J. Wintner-Hölder, **202**, 81.
— d. Kohlen-2-oxyds b. d. Rkk. zw. BaCO_3 u. SiO_2 od. Ba-silicaten. G. Grube, R. Trucksess, **203**, 75.
— v. 2-Lanthan-3-oxyd-Hydraten. G. F. Hüttig, M. Kantor, **202**, 421.
— v. Lithiumhalogenid-Äthylamin (Propylamin-)verbb. A. Simon, H. Kimmmerle, **202**, 385.
— d. Lsgg. v. Nitrosylschwefelsäure u. Schwefelsäure-Wasser-Gemischen. E. Berl, H. H. Saenger, **202**, 113.
— v. Permutiten. E. Gruner, E. Hirsch, **204**, 321.
— v. Phosphor u. Kohlen-1-oxyd i. d. Systst. a. Ca-P-O-C. H. H. Franck, H. Földner, **204**, 97.
— v. Schwefelsäure-Wasser-Gemischen. E. Berl, H. H. Saenger, **202**, 113.
- Debyeogramm** s. Röntgenogramm.
- Dehnungszahl, äquivalente**, v. Halogeniden. W. Biltz, A. Sapper, **203**, 277.
- Dextrin.** Katalysator d. Zerfalls v. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ i. Lsg. R. Stumper, **204**, 365.
- Diäthyldisulfid.** Komplexverbb. m. Platinhalogeniden. P. C. Rây, S. C. S. Rây, **203**, 401.

- Diäthylsulfid.** Ramanfrequenzen. J. Meyer, **203**, 146.
Diäthylsulfid. Ramanfrequenzen. J. Meyer, **203**, 146.
Dialyse v. Germaniumsäure. R. Schwarz, E. Huf, **203**, 188.
Diazoessigester. Zerfall i. Ggw. v. Säurekatalysatoren; Einfl. d. Lsgs.-mittels. A. Hantzsch, W. Langbein, **204**, 193.
Dibrommethan. D., Kp., Darst. W. Biltz, A. Sapper, **203**, 277.
5,7-Dibrom-(8)-Oxychinolin. Anwend. z. Best. v. Eisen, Kupfer, Titan, auch nebeneinander. R. Berg, H. Küstenmacher, **204**, 215.
Dichlormethan. D., Kp., Smp. W. Biltz, A. Sapper, **203**, 277.
Dichlor-8-Oxychinolin. Anwend. z. Best. v. Eisen, Kupfer, Titan auch neben anderen Metallen. R. Berg, **204**, 208.
Dichte v. Germanium-2-oxyd. R. Schwarz, E. Huf, **203**, 188.
 — v. Halogeniden d. Elemente d. 4., 5., 6. Gruppe b. tiefen Tempp. W. Biltz, A. Sapper, **203**, 277.
 — v. Hydriden d. Elemente d. 4.—7. Gruppe b. tiefen Tempp. W. Biltz, A. Lemke, **203**, 321.
 — v. 2-Kupfer-1-oxyd, pyknometr. u. röntgenogr. best. F. W. Wrigge, K. Meisel, **203**, 312.
 — v. Nickelchromit. S. Holgersson, **204**, 378.
 — v. Silicaten. W. Biltz, A. Lemke, **203**, 330.
 — v. Silicatglas, techn.; Ber. a. d. D. d. Kompp. W. Biltz, F. Weibke, **203**, 345.
 — Volumetr. Best. m. kleinen Stoffmengen; Werte f. KCl, ZrCl₄, CHCl₃. A. Sapper, **203**, 307.
Dichte, charakteristische, v. Flüssigkeiten u. Dampf. W. Herz, **203**, 271.
Diffusion. Bez. z. Lösungsvorgang b. stark lösl. Stoffen. K. Jableczynski, J. Gutman, A. Walczuk, **202**, 403.
 — v. Silber i. Silicatglas. R. Schwarz, J. Halberstadt, **203**, 365.
Dijodmethan. D., Kp., Smp. W. Biltz, A. Sapper, **203**, 277.
2,4-Dimethoxy-Benzolsulfosäure. Leitverm., el., u. Katalyse v. Diazoessigester i. Eisessig; Acidität. A. Hantzsch, W. Langbein, **204**, 193.
Dimethylamin. Einw. a. BCl₃. E. Wiberg, W. Sütterlin, **202**, 37.
Dimethylsulfid. Ramanfrequenzen. J. Meyer, **203**, 146.
Dipolmoment v. Aminen; Bez. z. Komplexbldg. A. Simon, H. Kimmerle, **202**, 385.
 — Bez. z. Raumbeanspruchung. W. Biltz, A. Sapper, **203**, 277.
Dissoziationskonstante v. Germaniumsäure. R. Schwarz, E. Huf, **203**, 188.

E

- Eisen.** Best. m. Dibrom-8-Oxychinolin, auch neb. Cu u. Ti. R. Berg, H. Küstenmacher, **204**, 215.
 — Best. m. Dichlor-8-Oxychinolin, auch neben anderen Mett. R. Berg, **204**, 208.
 — Gleichgew., het., m. Methan; Carbidbldg. R. Schenck, F. Kurzen, H. Wesselkock, **203**, 159.
 — Gleichgew., het., d. Rk. $\text{Fe} + \text{MnO} \rightleftharpoons \text{Mn} + \text{FeO}$. W. Krings, H. Schackmann, **202**, 99.
 — Gleichgew., het., i. Syst. Fe-C-O. E. Jänecke, **204**, 257.
 — Legg., bin., m. Platin; Härte, Klingef., Elektr.-leitg. W. A. Nemilow, **204**, 49.
 — Lösungsverm. f. Sauerstoff. H. Esser, **202**, 73.
 — Spez. Wärme. F. M. Jaeger, **203**, 97.
Eisen-2-aluminat (Fe^{II}). Bestandteil keram. Farbkörper; Röntgendiagramm. O. Krause, W. Thiel, **203**, 120.
3-Eisen-1-carbid. Gleichgew., het., m. Methan. R. Schenck, F. Kurzen, H. Wesselkock, **203**, 159.
 — Gleichgew., het., i. Syst. Fe-C-O; Bldgs.-wärme. E. Jänecke, **204**, 257.
Eisen-4-carbonyl. Bldg. b. Oxydation v. Fe(CO)₄H₂ m. Mangandioxyd. W. Hieber, F. Leutert, **204**, 145.
 — Darst. a. Eisen-5-carbonyl über Eisen-4-carbonyl-2-hydrid; Rkk. W. Hieber, H. Vetter, H. Kaufmann, **204**, 165.

- Eisen-5-carbonyl.** Überführung i. Eisen-4-carbonyl; Rkk. W. Hieber, H. Vetter, H. Kaufmann, **204**, 165.
- Verh. geg. Basen; Bldg. v. Eisen-4-carbonyl-2-hydrid. W. Hieber, F. Leutert, **204**, 145.
- Eisen-4-carbonyl-2-hydrid.** Bldg. s. Lsg. b. Einw. v. Basen auf $\text{Fe}(\text{CO})_5$; Oxydation zu $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_x$; Konst. W. Hieber, F. Leutert, **204**, 145.
- Zers. durch Oxydationsmittel, SS., usw. unter Bldg. v. Eisen-4-carbonyl; Rk.-mechanismus. W. Hieber, H. Vetter, H. Kaufmann, **204**, 165.
- Meta-Eisenhydroxyd** s. Eisen-1-oxy-1-hydroxyd.
- α -Eisen-1-oxy-1-hydroxyd.** Darst. a. Eisen-3-hydroxyd durch Alterung; Magnetismus. W. H. Albrecht, E. Wedekind, **202**, 209.
- Darst., Verh. geg. Ag'-lsgg. A. Krause, Z. Czapska, J. Stock, **204**, 385.
- γ -Eisen-1-oxy-1-hydroxyd.** Darst., Verh. geg. Ag'-lsgg.; Umwandlung i. Silberferrit. A. Krause, Z. Czapska, J. Stock, **204**, 385.
- Ortho-Eisenhydroxyd (Fe^{III}).** Konst., Polymerisation; Überführung i. Silberferrit. A. Krause, M. Ciokówna, **204**, 20.
- Eisen-3-hydroxyd-gel.** Magnetismus d. auf verschiedenen Wegen gewonnenen Präparate; Alterung. W. H. Albrecht, E. Wedekind, **202**, 209.
- Eisenige Säure** s. γ -Eisen-1-oxy-1-hydroxyd.
- Eisen-1-oxyd.** Gleichgew., het., d. Rk. $\text{FeO} + \text{Mn} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{MnO}$. W. Krings, H. Schackmann, **202**, 99.
- Gleichgew., het., i. Syst. Fe-C-O. E. Jänecke, **204**, 257.
- Rk. m. Eisen-1-sulfid. G. Tammann, H. O. v. Samson-Himmelstjerna, **202**, 329.
- α -2-Eisen-3-oxyd.** Magnetismus; Einfl. d. Darst. W. H. Albrecht, E. Wedekind, **202**, 209.
- 3-Eisen-4-oxyd.** Gleichgew., het., i. Syst. Fe-C-O. E. Jänecke, **204**, 257.
- α -2-Eisen-3-oxyd-Hydrat.** Darst. a. Eisen-5-carbonyl u. H_2O_2 ; Röntgendiagramm, Magnetismus. W. H. Albrecht, E. Wedekind, **202**, 205.
- Magnetismus d. auf verschied. Wegen gewonnenen Präparate; Alterung. W. H. Albrecht, E. Wedekind, **202**, 209.
- 2-Eisen-3-oxyd-sol.** Darst. a. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ u. H_2O_2 . W. H. Albrecht, E. Wedekind, **202**, 205.
- Eisen-1-Platin.** Härte, Kleingef., Elektr.-leitg. W. A. Nemilow, **204**, 49.
- Eisen-1-sulfid.** Rkk. m. Oxyden u. Carbonaten i. festem Zustand. G. Tammann, H. O. v. Samson-Himmelstjerna, **202**, 329.
- Elektroanalyse** m. rot. Quecksilberelektrode; Best. v. Hg, Cu, Zn. P. S. Tundzić, **202**, 297.
- Elektrolyse** v. Per-Rhenatlsgg.; Bldg. v. Metall, 2-Oxyd u. anderen Reduktionsprodd. H. Hölemann, **202**, 277.
- Elektromotorische Kraft** s. Potential, galvanisches.
- Elektronenbeugung** v. $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$. A. Stock, R. Wierl, **203**, 228.
- Elektronenkonfiguration** d. Bor-3-chlorid-Additionsverb. E. Wiberg, W. Sütterlin, **202**, 37.
- Elemente, chemische.** Bez. zw. ihrer Verbreitung u. d. Atomvolumenkurve. J. J. Saslawsky, **204**, 222.
- Entropie** v. Gläsern u. unterkühlten Flüssigkeiten. F. Simon, **203**, 219.
- v. Silber, Silberbromid u. AgBr-bldg. A. Eucken, K. Clusius, H. Woitinek, **203**, 39.
- Entwässerung** v. Permutiten. E. Gruner, E. Hirsch, **204**, 321.
- Erstarrungslinien** v. Chrom-Kohlenstofflegg. E. Friemann, F. Sauerwald, A. Wintrich, **203**, 64.
- Extinktion** v. Kupferamminlsgg. F. Rosenblatt, **204**, 351.

F

- Faradays Gesetz.** Gültigkeit für Alkalicarbide. A. v. Antropoff, J. Fr. Müller, **204**, 305.
- Farbkörper, keramische.** Struktur. O. Krause, W. Thiel, **203**, 120.
- Ferrit.** Gleichgew. i. Syst. Fe-C-O. E. Jänecke, **204**, 257.

Flüssigkeiten, unterkühlte. Thermodynam. Bezz. zu Gläsern. F. Simon, **203, 219.**

Fluor. Einw. a. Brom-3-fluorid. O. Ruff, W. Menzel, **202, 49.**

Fluoride. Einfl. a. d. Rkk. zw. Stickstoff u. Metallen. B. Neumann, C. Kröger, H. Haebler, **204, 81.**

Fluorwasserstoff. Einw. a. BCl_3 ; Bldg. v. BF_3 . E. Wiberg, W. Sütterlin, **202, 37.**

Freie Energie v. Silber u. Silberbromid. A. Eucken, K. Clusius, H. Woitinek, **203, 39.**

G

Gallium. Rk. m. 2-Gallium-3-oxyd. A. Brukl, G. Ortner, **203, 23.**

Gallium-1-oxyd. Verss. z. Darst. A. Brukl, G. Ortner, **203, 23.**

2-Gallium-1-oxyd. A. Brukl, G. Ortner, **203, 23.**

2-Gallium-3-oxyd. Red. m. Ga od. H_2 . A. Brukl, G. Ortner, **203, 23.**

Gelatine. Katalysator d. Zerfalls v. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ i. Lsg. R. Stumper, **204, 365.**

Gerbsäure. Katalysator d. Zerfalls v. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ i. Lsg. R. Stumper, **204, 365.**

Germanium-4-chlorid. D., Kp. W. Biltz, A. Sapper, **203, 277.**

Germanium-2-oxyd. Löslichkeit, Polymorphie, D., Kolloidlsg., Leitverm. u. Dialyse d. echten Lsg. R. Schwarz, E. Huf, **203, 188.**

Germanium-2-oxyd-sol. Gleichgew. d. Kolloids m. molekulardisperser. Germaniumsäure. R. Schwarz, E. Huf, **203, 188.**

Germaniumsäure. Diss.-Konstante, Leitverm., Dialyse, Mol.-gew. R. Schwarz, E. Huf, **203, 188.**

Glas. Oberflächenspanng. u. Schrumpfung. I. Sawai, M. Nishida, **204, 60.**

— v. Silicaten; Überführungsversuche. R. Schwarz, J. Halberstadt, **203, 365.**

— Thermodyn. Bezz. zu unterkühlten Flüssigkeiten. F. Simon, **203, 219.**

Glas, technisches. Ber. v. D. u. Vol. aus D. d. Kompp. W. Biltz, F. Weibke, **203, 345.**

Gleichgewicht, heterogenes, d. Chrom-Kohlenstoff- u. d. Chrom-Eisen-Kohlenstoff-lsgg. E. Friemann, F. Sauerwald, A. Wintrich, **203, 64.**

— v. 2-Lanthan-3-oxyd-Hydraten m. Dampf. G. F. Hüttig, M. Kantor, **202, 421.**

— d. Lösl. i. d. Systst. $\text{CdSO}_4\text{--R}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{K}, \text{Tl}, \text{Rb}$). A. Benrath, C. Thönnessen, **203, 405.**

— d. Lösl. d. Systst.: $\text{ZnSO}_4\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{ZnSO}_4\text{--Tl}_2\text{SO}_4$, $\text{MgSO}_4\text{--Tl}_2\text{SO}_4$, $\text{CoSO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4$, $\text{NiSO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4$. A. Benrath, **202, 161.**

— zw. Methan u. Fe, Cr, Mo, W, Re sowie ihren Carbiden. R. Schenck, F. Kurzen, H. Wesselkock, **203, 159.**

— d. Rkk. $\text{BaCO}_3 + \text{BaSiO}_3 \rightleftharpoons \text{Ba}_2\text{SiO}_4 + \text{CO}_2$, $\text{BaCO}_3 + \text{Ba}_2\text{SiO}_4 \rightleftharpoons \text{BaO} \cdot \text{Ba}_2\text{SiO}_4 + \text{CO}_2$ u. $\text{BaCO}_3 + \text{BaO} \cdot \text{Ba}_2\text{SiO}_4 \rightleftharpoons (\text{BaO})_2 \cdot \text{Ba}_2\text{SiO}_4 + \text{CO}_2$. G. Grube, R. Trucksess, **203, 75.**

— d. Rk. $\text{FeO} + \text{Mn} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{MnO}$. W. Krings, H. Schackmann, **202, 99.**

— d. Syst. Ca-P-O-C u. d. Teilsystst. H. H. Franck, H. Földner, **204, 97.**

— i. Syst. Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff; vollst. Zustandsdiagramm. E. Jänecke, **204, 257.**

Gleichgewicht, homogenes, i. Calcium- u. Magnesium-Hydro-carbonat-lsgg. R. Stumper, **202, 227.**

— i. Kupferamminlsgg.; Einfl. v. Zusätzen. F. Rosenblatt, **204, 351.**

— d. Rk. $\text{J}_2 + \text{J}' \rightleftharpoons \text{J}_3'$ i. Elektrolytlsgg. A. v. Kiss, A. Urmánczy, **202, 172.**

Glycerin. Thermodynam. Bezz. d. krist. u. glasigen Form. F. Simon, **203, 219.**

Gold. Lichtelektr. Vorgänge an den mit Fremdstoffen beladenen Oberflächen. R. Suhrmann, **203, 235.**

Gummi arabicum. Katalysator d. Zerfalls v. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ i. Lsg. R. Stumper, **204, 365.**

H

Härte v. Eisen-Platinlegg. W. A. Nemilow, **204, 49.**

— v. Platin-Iridiumlegg. W. A. Nemilow, **204, 41.**

Häufigkeit d. Elemente; Bez. z. Atomraumkurve. J. J. Saslawsky, **204, 222.**

- Häutchen, nichtmetallische**, als Rückstand b. Auflösen v. Zinnfolien. A. Kutzelnigg, 202, 418.
- Hafnium-2-oxyd**. Smp. P. Clausing, 204, 33.
- Halogenide** v. Elementen d. 4.—6. Gruppe; D. b. tiefen Tempp., Mol.-raum. W. Biltz, A. Sapper, 203, 277.
- Harnstoff**. Einfl. a. d. Oxydation v. Eisen-4-carbonyl-2-hydrid durch H_2O_2 . W. Hieber, H. Vetter, H. Kaufmann, 204, 165.
- Hochfrequenzofen** z. Best. d. Sdpp. v. Metallen. W. Leitgeb, 202, 305.
- Huminsäure**. Einfl. a. d. Verflüssigung v. Ton durch Alkali. A. Lottermoser, E. Schmidl, 203, 129.
- Katalysator d. Zerfalls v. $Ca(HCO_3)_2$ i. Lsg. R. Stumper, 204, 365.
- Hydrazin**. Einw. a. Nickel-4-carbonyl. W. Hieber, H. Kaufmann, 204, 174.
- Hydraziniumpermutite**. Darst. u. Umwandlungsrkk. E. Gruner, 202, 337.
- s. Alumosilicate.
- Hydride** d. Elemente d. 4.—7. Gruppe; D. b. tiefen Tempp. W. Biltz, A. Lemke, 203, 321.
- Hydrolyse** v. Magnesiumcarbonat; Einfl. a. d. Zerfall v. $Mg(HCO_3)_2$ -lsgg. R. Stumper, 202, 227.
- v. Nitrosylschwefelsäure. E. Berl, H. H. Saenger, 202, 113.
- v. Permutiten. E. Gruner, 202, 358.
- Hydrosol** v. Germanium-2-oxyd. R. Schwarz, E. Huf, 203, 188.
- Hydroxyde** v. Metallen u. Nichtmetallen; Verh. geg. Sulfidlsgg. E. Gruner, 204, 247.

I, J

- Innere Reibung** s. Zähigkeit.
- Jod**. Lösl. i. wäBr. Salzlsgg. Á. v. Kiss, A. Urmánczy, 202, 172.
- Raumbeanspr. i. Jodiden. W. Biltz, A. Sapper, 203, 277.
- Jodion**. Gleichgew., hom., d. Rk. $J' + J_2 \rightleftharpoons J_3'$ i. Elektrolytlsgg. Á. v. Kiss, A. Urmánczy, 202, 172.
- Katalysator d. Zerfalls v. Schwefligsäure; Bldg. v. Komplexen $[J(SO_2)_x]'$. F. Foerster, E. Gruner, 203, 245.
- 3 Jod-ion**. Gleichgew., hom., d. Rk. $J_2 + J' \rightleftharpoons J_3'$ i. Elektrolytlsgg. Á. v. Kiss, A. Urmánczy, 202, 172.
- Jodoform**. Darst., D. W. Biltz, A. Sapper, 203, 277.
- Jodwasserstoff**. D. u. Molarraum b. tiefen Tempp. W. Biltz, A. Lemke, 203, 321.
- Ionenwanderung** i. Silicatgläsern. R. Schwarz, J. Halberstadt, 203, 365.
- Iridium**. Legg., bin., mit Platin; Härte, Festigkeit, Kleingef., Elektrizitätsleit. W. A. Nemilow, 204, 41.
- Spez. Wärme. F. M. Jaeger, 203, 97.

K

- Kalium**. Best. als Kalium-*per*-rhenat. H. Tollert, 204, 140.
- Kaliumcarbonat** als Verflüssigungsmittelf. Ton. A. Lottermoser, E. Schmidl, 203, 129.
- Kaliumchlorid**. D. A. Sapper, 203, 307.
- Einfl. a. d. Lösl. v. Jod. Á. v. Kiss, A. Urmánczy, 202, 172.
- 2-Kalium-2chromat**. Lsgs.-kinetik. K. Jableczynski, J. Gutman, 202, 403.
- Kaliumhydroxyd** als Verflüssigungsmittelf. Ton. A. Lottermoser, E. Schmidl, 203, 129.
- 2-Kalium-1-per-molybdat**, K_2MoO_8 . Darst. a. Molybdat u. H_2O_2 . K. Gleu, 204, 67.
- Kaliumnitrat**. Einfl. a. d. Lösl. v. Jod. Á. v. Kiss, A. Urmánczy, 202, 172.
- Kaliumpermutite**. Darst., Umwandlungsrkk. E. Gruner, 202, 337.
- Entwässerung, Wässerung, Dampfdruck, Verh. geg. fl. NH_3 . E. Gruner, E. Hirsch, 204, 321.
- s. auch Alumosilicate, Aluminium-Kalium-silicat.
- Kalium-*per*-rhenat**. Elektrolyt. Red. s. Lsgg. H. Höhlemann, 202, 277.
- Lösl.; Anwdg. z. Best. v. K. H. Tollert, 204, 140.
- Kaliumsalze**. Katalysator d. Zerfalls v. $Ca(HCO_3)_2$ i. Lsg. R. Stumper, 204, 365.

- Kaliumsilicat** als Verflüssigungsmittel f. Ton. A. Lottermoser, E. Schmidl, 203, 129.
- 2-Kalium-2-silicat.** D. d. Glases. W. Biltz, F. Weibke, 203, 345.
— D., Molarraum. W. Biltz, A. Lemke, 203, 330.
- 2-Kalium-4-silicat.** D. d. Glases. W. Biltz, F. Weibke, 203, 345.
- Kaliumsulfat.** Einfl. a. d. Lösl. v. Jod. A. v. Kiss, A. Urmánczy, 202, 172.
— Lösl.-gleichgew. i. Syst. K_2SO_4 - $CdSO_4$ - H_2O . A. Benrath, C. Thönnessen, 203, 405.
- 2-Kalium-2-thionat.** Zerfall i. SO_2 u. K_2SO_4 . G. Tammann, W. Boehme, 204, 143.
- Kaolin.** Verflüssigung durch Alkali. A. Lottermoser, E. Schmidl, 203, 129.
- Katalyse d. Zerfalls v. Calcium-2-Hydro-2-carbonat** i. Lsg. durch Salze, Kolloide u. Pulver. R. Stumper, 204, 365.
- Katalyse, heterogene,** an Metalloberflächen; Bezz. zu elektr. Erscheinungen. R. Suhrmann, 203, 235.
— d. Zerfalls v. Wasserstoff-*per*-oxyd durch Platinmohr; Einfl. v. Temp., OH' , H' usw. A. Sieverts, H. Brüning, 204, 291.
- Katalyse, homogene,** d. Zerfalls v. Diazoessigester durch SS; Einfl. d. Lsgs.-mittels. A. Hantzsch, W. Langbein, 204, 193.
— d. Zerfalls v. Schwefligsäure durch J' -ionen. F. Foerster, E. Gruner, 203, 245.
- Kathode.** Quecksilberkathode, rotierende, z. Elektroanalyse. P. S. Tundzić, 202, 297.
- Kathodenstrahleneffekt** b. röntgenspektroskop. Analyse. M. Ishabashi, 202, 372.
- Keramische Farbkörper.** Struktur. O. Krause, W. Thiel, 203, 120.
- Ketone.** Tern. Verbb. m. SO_2 u. Aminen. F. Feigl, E. Feigl, 203, 57.
- Kieselsäure** s. Silicium-2-oxyd-Hydrat, Silicium-4-hydroxyd.
- Kleingefüge** d. Chrom-Kohlenstoff-legg. E. Friemann, F. Sauerwald, A. Wintrich, 203, 64.
— v. Eisen-Platinlegg. W. A. Nemilow, 204, 49.
— v. Platin-Iridiumlegg. W. A. Nemilow, 204, 41.
- Kobalt.** Darst. aus $Co(CO)_3NO$; Verh. geg. $CO + NO$. F. Reiff, 202, 375.
— Spezif. Wärme. F. M. Jaeger, 203, 97.
- Kobalt-2-aluminat.** Bestandteil keram. Farbkörper; Röntgendiagramm. O. Krause, W. Thiel, 203, 120.
- Kobaltammine (Co^{III}).** (5-Ammoniak-1-Aquo-Kobalt)-1-Ammonium-2-(4borat)-10-Hydrat. R. Graf, 204, 187.
— (5-Ammoniak-1-Aquo-Kobalt)-1-Kalium-2-(4borat)-10-Hydrat. R. Graf, 204, 187.
— (6-Ammoniak-Kobalt)-1-Ammonium-2-(4borat)-10-Hydrat. R. Graf, 204, 187.
— 2(6-Ammoniak-Kobalt)-3-(4borat)-18-Hydrat. R. Graf, 204, 187.
— (6-Ammoniak-Kobalt)-1-Kalium-2-(4borat)-10-Hydrat. R. Graf, 204, 187.
- Kobalt-3-carbonyl-1-nitrosyl.** Konst., Eigenschaften. F. Reiff, 202, 375.
- Kobalt-2-Natrium-2-sulfat-4-Hydrat.** Lösl.-gleichgew. i. Syst. $CoSO_4$ - Na_2SO_4 - H_2O . A. Benrath, 202, 161.
- 2-Kobalt-1-ortho-silicat.** D., Molarraum. W. Biltz, A. Lemke, 203, 330.
- Kobaltsulfat.** Lösl.-gleichgew. i. Syst. $CoSO_4$ - Na_2SO_4 - H_2O . A. Benrath, 202, 161.
- Kobaltsulfat-1-Hydrat.** Lösl. A. Benrath, 202, 161.
- Kobaltsulfat-6-Hydrat.** Lösl. A. Benrath, 202, 161.
- Kobaltsulfat-7-Hydrat.** Lsgs.-kinetik. K. Jableczynski, J. Gutman, 202, 403.
- Kohle.** Katalysator d. Zerfalls v. $Ca(HCO_3)_2$ i. Lsg. R. Stumper, 204, 365.
- Kohlen-1-oxyd.** Bldg. b. Red. v. Calcium-ortho-phosphat m. Kohle; Gleichgew.-druck i. Syst. Ca - P - O - C . H. H. Franck, H. Földner, 204, 97.
— Gleichgew., het., i. Syst. Fe - C - O . E. Jänecke, 204, 257.
— Reaktionsfähigkeit (Oxydation) d. in Carbonylen gebundenen —. W. Hieber, F. Leutert, 204, 145.
- Kohlen-2-oxyd.** Einfl. a. d. Zerfallsgeschw. d. *Hydro*-Carbonate v. Mg u. Ca . R. Stumper, 202, 270.

- Kohlen-2-oxyd.** Gleichgew., het., d. Rkk.: $\text{BaCO}_3 + \text{Ba}_2\text{SiO}_4 \rightleftharpoons \text{BaO} \cdot \text{Ba}_2\text{SiO}_4 + \text{CO}_2$ u. ähnl. G. Grube, R. Trucksess, **203**, 75.
 — Gleichgew., het., i. Syst. Fe-C-O. E. Jänecke, **204**, 257.
 — Rk.-kinetik d. Bldg. i. Lsgg. v. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ u. $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. R. Stumper, **202**, 227, 261.
 — s. auch Kohlensäure.
- Kohlensäure.** Rk.-kinetik d. Zerfalls d. *Hydro*-Carbonationen. R. Stumper, **202**, 227.
 — s. auch Kohlen-2-oxyd.
- Kohlenstoff.** Gleichgew., het., i. Syst.: Fe-C-O. E. Jänecke, **204**, 257.
 — Legg., bin., m. Chrom, Erstarrung, Kleingef. E. Friemann, F. Sauerwald, A. Wintrich, **203**, 64.
 — Rk. m. Calcium-*ortho*-phosphat; Mechanismus u. Gleichgew. d. Rkk. i. Syst. Ca-P-O-C. H. H. Franck, H. Földner, **204**, 97.
- Kohlenstoff-4-bromid.** D., Darst., Smp. W. Biltz, A. Sapper, **203**, 277.
- Kohlenstoff-4-chlorid.** D., Kp. W. Biltz, A. Sapper, **203**, 277.
- Kohlenstoff-4-jodid.** Darst., D., Smp. W. Biltz, A. Sapper, **203**, 277.
- Kolloidlösung** v. Germanium-2-oxyd; Übergang i. Germaniumsäurelsg. R. Schwarz, E. Huf, **203**, 188.
 — v. Ton; Darst. durch Verflüssigung v. Ton durch Alkali; Zähigkeit. A. Lottermoser, E. Schmidl, **203**, 129.
- Komplexverbindung** v. Jodion m. SO_2 ($[\text{J}(\text{SO}_2)_x]'$) als Zwischenstoff b. Zerfall v. H_2SO_3 . F. Foerster, E. Gruner, **203**, 245.
 — v. Lithiumhalogeniden m. Äthyl- u. Propylamin. A. Simon, H. Kimmerle, **202**, 385.
 — v. Niob u. Tantal m. org. Stoffen. A. Rosenheim, E. Roehrich, **204**, 342.
 — v. Platinhalogeniden m. Disulfiden. P. C. Rây, S. C. S. Rây, **203**, 401.
- Konstanten, physikalische.** Beziehungen zueinander. W. Herz, **203**, 271.
- Konstitution** d. Additionsverbb. v. BCl_3 . E. Wiberg, W. Sütterlin, **202**, 37.
 — ammoniakal. Kupfersalzlsgg. F. Rosenblatt, **204**, 351.
 — v. $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$. A. Stock, R. Wierl, **203**, 228.
 — v. Eisen-4-carbonyl-2-Hydrid. W. Hieber, F. Leutert, **204**, 145.
 — v. α - u. γ -Eisen-1-oxy-1-hydroxyd. A. Krause, Z. Czapska, J. Stock, **204**, 385.
 — v. *Ortho*-Eisenhydroxyd (Fe^{III}). A. Krause, M. Ciokówna, **204**, 20.
 — v. Lithiumhalogenid-Äthylamin (Propylamin-)verbb. A. Simon, H. Kimmerle, **202**, 385.
 — v. *Per*-Molybdaten u. *Per*-Chromaten. K. Gleu, **204**, 67.
 — v. 2-Schwefel-2-chlorid. J. Meyer, **203**, 146.
- Kristallform** v. Ammoniumchlorid; Einfl. v. Pektin a. d. Kristalltracht. F. Ehrlich, **203**, 26.
- Kristallgitter** v. Spinellen. O. Krause, W. Thiel, **203**, 120.
- Kupfer.** Best. m. Dibrom-8-Oxychinolin, auch neb. Eisen u. Titan. R. Berg, H. Küstenmacher, **204**, 215.
 — Best. m. Dichlor-8-Oxychinolin, auch neben and. Mett. R. Berg, **204**, 208.
 — Best., elektroanalyt., m. rot. Quecksilberkathode. P. S. Tutundzić, **202**, 297.
 — Legg., bin., m. Silber; Zähigkeit. W. Radecker, F. Sauerwald, **203**, 156.
 — Legg. m. Zinn; Rkk. m. CaO i. Ggw. v. O_2 unter Bldg. v. Ca-stannat; Rk. m. SiO_2 . J. A. Hedvall, F. Ilander, **203**, 373.
 — Siedelinie d. bin. Leg. m. Zn. W. Leitgeb, **202**, 305.
- Kupfer-2-aluminat (Cu^{II}).** Bestandteil keram. Farbkörper; Röntgendiagramm. O. Krause, W. Thiel, **203**, 120.
 — Darst., Röntgenogramm. S. Holgersson, **204**, 378.
- Kupferammine (Cu^{II}).** 1-Äthylendiamin-Kupfer-2-chlorid; Extinktion u. Gleichgew. i. pyridinhaltg. Lsgg. F. Rosenblatt, **204**, 351.
 — 2-Äthylendiamin-Kupfer-2-bromid; Darst., Extinktion u. Gleichgew. d. Lsg. F. Rosenblatt, **204**, 351.
 — 2-Äthylendiamin-Kupfer-2-*per*-chlorat; Darst., Extinktion u. Gleichgew. d. Lsgg. F. Rosenblatt, **204**, 351.

- Kupferammine** (Cu^{II}). 2-Äthylendiamin-Kupfer-2-rhodanid; Darst., Extinktion u. Gleichgew. d. Lsgg. F. Rosenblatt, 204, 351.
- 4-Ammoniak-Kupfer-2-per-chlorat; Extinktion d. Lsgg.; Gleichgew. m. anderen Kupferamminen i. ammoniak. Lsg. F. Rosenblatt, 204, 351.
- Kupfer-2-bromid**. Magnetismus. W. Klemm, W. Schüth, 203, 104.
- Kupfer-2-bromid-2-Ammoniak**. Magnetismus. W. Klemm, W. Schüth, 203, 104.
- Kupfer-2-bromid-3,5-Ammoniak**. Magnetismus. W. Klemm, W. Schüth, 203, 104.
- Kupfer-2-bromid-5-Ammoniak**. Magnetismus. W. Klemm, W. Schüth, 203, 104.
- Kupfer-2-per-chlorat**. Extinktion u. Gleichgew. s. ammoniak. Lsgg. F. Rosenblatt, 204, 351.
- Kupfer-2-chlorid**. Extinktion d. pyridinhalt. Lsgg. F. Rosenblatt, 204, 351.
- Magnetismus. W. Klemm, W. Schüth, 203, 104.
- Kupfer-2-chlorid-2-Hydrat**. Magnetismus. W. Klemm, W. Schüth, 203, 104.
- Kupfer-2-jodid-2-Ammoniak**. Magnetismus. W. Klemm, W. Schüth, 203, 104.
- Kupfer-2-jodid-3,5-Ammoniak**. Magnetismus. W. Klemm, W. Schüth, 203, 104.
- Kupfer-2-jodid-5-Ammoniak**. Magnetismus. W. Klemm, W. Schüth, 203, 104.
- Kupfer-1-oxyd**. Magnetismus. W. Klemm, W. Schüth, 203, 104.
- 2-Kupfer-1-oxyd**. D. versch. Präparate, pyknometr. u. röntgenogr. best., Darst. F. W. Wrigge, K. Meisel, 203, 312.
- Magnetismus. W. Klemm, W. Schüth, 203, 104.
- Kupferpermutit**. Entwässerung, Wässerung, Verh. geg. fl. NH_3 . E. Gruner, E. Hirsch, 204, 321.
- s. auch Aluminium-Kupfer-silicat.
- Kupfer-1-selenid**. Magnetismus. W. Klemm, W. Schüth, 203, 104.
- Kupfer-1-sulfat**. Extinktion s. ammoniak. Lsg. F. Rosenblatt, 204, 351.
- Magnetismus. W. Klemm, W. Schüth, 203, 104.
- Kupfer-1-sulfat-4-Ammoniak-1-Hydrat**. Magnetismus. W. Klemm, W. Schüth, 203, 104.
- Kupfer-1-sulfat-5-Hydrat**. Lsgs.-kinetik. K. Jablezynski, J. Gutman, 202, 403.
- Magnetismus. W. Klemm, W. Schüth, 203, 104.
- Kupfer-1-sulfid**. Magnetismus. W. Klemm, W. Schüth, 203, 104.

L

- Lanthan-3-hydroxyd**. Darst., Dampfdruck, Abbau, Röntgenogramm. G. F. Hüttig, M. Kantor, 202, 421.
- Lanthan-1-oxo-1-hydroxyd**. Darst., Dampfdruck, Röntgenogramm. G. F. Hüttig, M. Kantor, 202, 421.
- 2-Lanthan-3-oxyd**. Hydrate, Röntgenogramm. G. F. Hüttig, M. Kantor, 202, 421.
- Legierungen, binäre**, v. Antimon, Blei, Wismut, Cadmium, Zink, Aluminium, Kupfer, Magnesium, Thallium; Siedelinien. W. Leitgeb, 202, 305.
- v. Chrom m. Kohlenstoff; Erstarrung, Kleingef. E. Friemann, F. Sauerwald, A. Wintrich, 203, 64.
- v. Eisen m. Platin; Härte, Kleingef., Elektr.-leitg. W. A. Nemilow, 204, 49.
- v. Iridium m. Platin; Härte, Festigkeit, Kleingef., Elektrizitätsleitg. W. A. Nemilow, 204, 41.
- v. Kupfer m. Silber; Zähigkeit. W. Radecker, F. Sauerwald, 203, 156.
- v. Kupfer u. Zinn; Rkk. m. CaO i. Ggw. v. O_2 unter Bldg. v. Ca-stannat; Rk. m. SiO_2 . J. A. Hedvall, F. Ilander, 203, 373.
- v. Quecksilber m. Rhenium; Darst. durch Elektrolyse. H. Hölemann, 202, 277.
- Legierung, ternäre**, v. Cadmium m. Blei u. Zink; Siedefläche. W. Leitgeb, 202, 305.
- v. Chrom-Eisen-Kohlenstoff. E. Friemann, F. Sauerwald, A. Wintrich, 203, 64.
- Leitvermögen, elektrisches**, v. Eisen-Platinlegg.; Temp.-Koeff. W. A. Nemilow, 204, 49.
- v. Germaniumsäure. R. Schwarz, E. Huf, 203, 188.

- Leitvermögen, elektrisches.** v. Natrium- u. Lithiumcarbid; Ionenleitung. A. v. Antropoff, J. Fr. Müller, **204**, 305.
- v. Platin-Iridiumlegg. W. A. Nemilow, **204**, 41.
- v. Säuren i. Eisessig. A. Hantzsch, W. Langbein, **204**, 193.
- v. Silicatgläsern; Nachw. unipolarer Leitung. R. Schwarz, J. Halberstadt, **203**, 365.
- Lichtabsorption** v. Kupferamminlsgg. F. Rosenblatt, **204**, 351.
- Lichtelektrische Erscheinungen** a. gasbeladenen Metalloberflächen; Bezz. z. chem. Vorgängen. R. Suhrmann, **203**, 235.
- Lithium.** Rk. m. N_2 ; Wärmetönung. B. Neumann, C. Kröger, H. Haebler, **204**, 81.
- Lithiumbromid-1-Äthylamin.** Dampfdruck, Abbau, Bldgs.-wärme, Konst. A. Simon, H. Kimmerle, **202**, 385.
- Lithiumbromid-2-Äthylamin.** Dampfdruck, Abbau, Bldgs.-wärme, Konst. A. Simon, H. Kimmerle, **202**, 385.
- Lithiumbromid-4-Äthylamin.** Dampfdruck, Abbau, Bldgs.-wärme, Konst. A. Simon, H. Kimmerle, **202**, 385.
- Lithiumbromid-1-Propylamin.** Dampfdruck, Abbau, Bldgs.-wärme, Konst. A. Simon, H. Kimmerle, **202**, 385.
- Lithiumbromid-2-Propylamin.** Dampfdruck, Abbau, Bldgs.-wärme, Konst. A. Simon, H. Kimmerle, **202**, 385.
- Lithiumbromid-4-Propylamin.** Dampfdruck, Abbau, Bldgs.-wärme, Konst. A. Simon, H. Kimmerle, **202**, 385.
- 2-Lithium-2-carbid.** Leitverm., el.; Ionenleitg. m. Gültigkeit d. Faradaygesetzes. A. v. Antropoff, J. Fr. Müller, **204**, 305.
- Lithiumchlorid.** Einfl. a. d. Lösl. v. Jod. Á. v. Kiss, A. Urmánczy, **202**, 172.
- Lithiumchlorid-1-Äthylamin.** Dampfdruck, Bldgs.-wärme, Konst. A. Simon, H. Kimmerle, **202**, 385.
- Lithiumchlorid-3-Äthylamin.** Dampfdruck, Abbau, Bldgs.-wärme, Konst. A. Simon, H. Kimmerle, **202**, 385.
- Lithiumchlorid-1-Propylamin.** Dampfdruck, Abbau, Bldgs.-wärme, Konst. A. Simon, H. Kimmerle, **202**, 385.
- Lithiumchlorid-2-Propylamin.** Dampfdruck, Abbau, Bldgs.-wärme, Konst. A. Simon, H. Kimmerle, **202**, 385.
- Lithiumchlorid-4-Propylamin.** Dampfdruck, Abbau, Bldgs.-wärme, Konst. A. Simon, H. Kimmerle, **202**, 385.
- Lithiumjodid-0,5-Äthylamin.** Dampfdruck, Abbau, Bldgs.-wärme, Konst. A. Simon, H. Kimmerle, **202**, 385.
- Lithiumjodid-2-Äthylamin.** Dampfdruck, Abbau, Bldgs.-wärme, Konst. A. Simon, H. Kimmerle, **202**, 385.
- Lithiumjodid-4-Äthylamin.** Dampfdruck, Abbau, Bldgs.-wärme, Konst. A. Simon, H. Kimmerle, **202**, 385.
- Lithiumjodid-1-Propylamin.** Dampfdruck, Abbau, Bldgs.-wärme, Konst. A. Simon, H. Kimmerle, **202**, 385.
- Lithiumjodid-2-Propylamin.** Dampfdruck, Abbau, Bldgs.-wärme, Konst. A. Simon, H. Kimmerle, **202**, 385.
- Lithiumjodid-4-Propylamin.** Dampfdruck, Abbau, Bldgs.-wärme, Konst. A. Simon, H. Kimmerle, **202**, 385.
- Lithiumnitrat.** Einfl. a. d. Lösl. v. Jod. Á. v. Kiss, A. Urmánczy, **202**, 172.
- 3-Lithium-1-nitrid.** Bldgs.-wärme; Einfl. a. d. Nitrierung v. Metallen. B. Neumann, C. Kröger, H. Haebler, **204**, 81.
- 2-Lithium-1-meta-silicat.** D., Molarraum. W. Biltz, A. Lemke, **203**, 330.
- 4-Lithium-1-ortho-silicat.** D., Molarraum. W. Biltz, A. Lemke, **203**, 330.
- Lithiumsulfat.** Einfl. a. d. Lösl. v. Jod. Á. v. Kiss, A. Urmánczy, **202**, 172.
- Löslichkeit** v. Blei-2-rhodanid u. Blei-1-hydroxy-1-rhodanid. Z. Karaoglanov, B. Sagortschev, **202**, 62.
- v. Cadmiumsulfat u. s. Alkalisulfatdoppelsalzen. A. Benrath, C. Thönnessen, **203**, 405.
- v. Germanium-2-oxyd; Einfl. d. Zeit, d. Vorbehandlung u. d. Bodenkörpermenge. R. Schwarz, E. Huf, **203**, 188.

- Löslichkeit.** v. Jod i. wäBr. Salzlsgg. Á. v. Kiss, A. Urmánczy, **202**, 172.
 — v. Kohlenstoff i. Chrom. E. Friemann, F. Sauerwald, A. Wintrich, **203**, 64.
 — v. Metallsalzen v. 8-Oxychinolin m. Substituenten. R. Berg, **204**, 208.
 — v. *Per*-Rhenaten. H. Tollert, **204**, 140.
 — v. Sauerstoff i. Eisen. H. Esser, **202**, 73.
 — v. Silberselenat. J. Meyer, W. Hinke, **204**, 29.
 — v. Titan-2-Alkali-6-fluoriden. H. Ginsberg, **204**, 225.
Löslichkeitsbeeinflussung v. Jod durch Elektrolyte. Á. v. Kiss, A. Urmánczy, **202**, 172.
Löslichkeitsgleichgewichte d. Systst.: Cadmiumsulfat- $R_2SO_4-H_2O$ ($R = K, Tl, Rb$). A. Benrath, C. Thönnessen, **203**, 405.
 — d. Systst.: Zinksulfat- $(NH_4)_2SO_4, ZnSO_4-Tl_2SO_4, MgSO_4-Tl_2SO_4, CoSO_4-Na_2SO_4, NiSO_4-Na_2SO_4$. A. Benrath, **202**, 161.
Löslichkeitspolythermen d. Systst. $ZnSO_4-(NH_4)_2SO_4, ZnSO_4-Tl_2SO_4, MgSO_4-Tl_2SO_4, CoSO_4-Na_2SO_4, NiSO_4-Na_2SO_4$. A. Benrath, **202**, 161.
Lösungskinetik leicht lösl. Stoffe. K. Jablczynski, J. Gutman, A. Walczuk, **202**, 403.
Lösungsmittel. Einw. a. d. Acidität v. SS. A. Hantzsch, W. Langbein, **204**, 193.
Lösungswärme s. Wärmetönung d. Lsg.

M

- Magnesium.** Rk. m. N_2 ; Wärmetönung. B. Neumann, C. Kröger, H. Haebler, **204**, 81.
 — Sdp. b. Atm.-druck; Siedelinien d. bin. Legg. m. Zn, Pb, Sb, Al, Cd. W. Leitgeb, **202**, 305.
Magnesiumcarbonat. Hydrolyse u. deren Einfl. a. d. Zerfall v. $Mg(HCO_3)_2$ -lsgg. R. Stumper, **202**, 227.
Magnesium-2-Hydro-2-carbonat. Rk.-kinetik d. Zerfalls i. Abhäng. v. Bewegung u. CO_2 -gehalt d. Lsg. R. Stumper, **202**, 270.
 — Rk.-kinetik d. Zerfalls i. d. Hitze. R. Stumper, **202**, 227.
 — Rk.-kinetik d. Zerfalls i. Lsgs.-gemischen v. $Mg(HCO_3)_2$ u. $Ca(HCO_3)_2$. R. Stumper, **202**, 261.
Magnesiumchlorid. Einfl. a. d. Lösl. v. Jod. Á. v. Kiss, A. Urmánczy, **202**, 172.
Magnesiumnitrat. Einfl. a. d. Lösl. v. Jod. Á. v. Kiss, A. Urmánczy, **202**, 172.
3-Magnesium-2-nitrid. Bldgs.-wärme. B. Neumann, C. Kröger, H. Haebler, **204**, 81.
Magnesium-1-oxyd. Einfl. a. d. Rk. zw. Stickstoff u. Magnesium. B. Neumann, C. Kröger, H. Haebler, **204**, 81.
Magnesiumsalze. Katalysatoren d. Zerfalls v. $Ca(HCO_3)_2$ i. Lsg. R. Stumper, **204**, 365.
Magnesiumsulfat. Einfl. a. d. Lösl. v. Jod. Á. v. Kiss, A. Urmánczy, **202**, 172.
 — Lösl.-gleichgew. i. Syst. $MgSO_4-Tl_2SO_4-H_2O$. A. Benrath, **202**, 161.
Magnesium-2-Thallium-2-sulfat-6-Hydrat. Lösl. A. Benrath, **202**, 161.
Magnesium-2thionat-6-Hydrat. Zerfall b. Erhitzen. G. Tammann, W. Boehme, **204**, 143.
Magnetismus v. 2-Eisen-3-oxyd-Hydrat. W. H. Albrecht, E. Wedekind, **202**, 205.
 — v. 2-Eisen-3-oxyd u. s. Hydraten; Einfl. d. Darst., Alterung. W. H. Albrecht, E. Wedekind, **202**, 209.
 — v. Kobalt-3-carbonyl-1-nitrosyl. F. Reiff, **202**, 375.
 — v. Kupferverb. (Cu^{II}). W. Klemm, W. Schüth, **203**, 104.
Mangan. Gleichgew., het., d. Rk.: $Mn + FeO \rightleftharpoons Fe + MnO$. W. Krings, H. Schackmann, **202**, 99.
 — Wärmetönung d. Rk. m. N_2 i. Ggw. v. Li_3N . B. Neumann, C. Kröger, H. Haebler, **204**, 81.
Mangan-2-aluminat. Bestandteil keram. Farbkörper; Röntgendiagramm. O. Krause, W. Thiel, **203**, 120.
Per-Manganat. Einw. v. Eisen-4-carbonyl-2-hydrid. W. Hieber, H. Vetter, H. Kaufmann, **204**, 165.

- Mangan-1-oxyd.** Gleichgew., het., d. Rk. $\text{FeO} + \text{Mn} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{MnO}$. W. Krings, H. Schackmann, **202**, 99.
- Rk. m. Eisen-1-sulfid. G. Tammann, H. O. v. Samson-Himmelstjerna, **202**, 329.
- Mangan-2-oxyd-Hydrat.** Einw. a. Eisen-4-carbonyl-2-hydrid. W. Hieber, H. Vetter, H. Kaufmann, **204**, 165.
- Einw. a. $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ u. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ unter Bldg. v. $\text{Fe}(\text{CO})_4$. W. Hieber, F. Leutert, **204**, 145.
- Manganpermutit.** Entwässerung, Wässerung, Verh. geg. fl. NH_3 . E. Gruner, E. Hirsch, **204**, 321.
- s. auch Aluminium-Mangan-silicat.
- Mangan-1-meta-silicat.** D., Molarraum. W. Biltz, A. Lemke, **203**, 330.
- Maßanalyse.** Oxydimetrie v. $(\text{UO}_2)_3\text{ZnNa}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ z. Best. v. Na. H. Gall, K. H. Heinig, **202**, 154.
- Massenwirkungsgesetz.** Anwdg. a. d. Rk. $\text{Fe} + \text{MnO} \rightleftharpoons \text{Mn} + \text{FeO}$. W. Krings, H. Schackmann, **202**, 99.
- Metalle.** Gleichgew., het., m. Schlacken im Schmelzfluß. W. Krings, H. Schackmann, **202**, 99.
- Katalysatoren d. Zerfalls v. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ i. Lsg. R. Stumper, **204**, 365.
- Siedepunkte b. Atmosphärendruck. W. Leitgeb, **202**, 305.
- Metallhalogenide.** Anwdg. d. Nernst'schen Wärmesatzes z. Ber. ihrer Rk.-entropie, A. Eucken, K. Clusius, H. Woitinek, **203**, 39.
- Metalloberflächen.** Chem. u. elektr. Vorgänge an gasbeladenen Metalloberflächen. R. Suhrmann, **203**, 235.
- Methan.** Gleichgew., het., d. Syst. $\text{CH}_4 + \text{Me}$ (od. Carbid) ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{W}, \text{Mo}, \text{Re}$), R. Schenck, F. Kurzen, H. Wesselkock, **203**, 159.
- Methyläther.** Einw. a. BCl_3 ; Bldg. v. Additions- u. Substitutionsverb. E. Wiberg, W. Sütterlin, **201**, 22.
- Methylalkohol.** Einw. a. BCl_3 u. chlorierte Borsäureester. E. Wiberg, W. Sütterlin, **202**, 1.
- 3-Methyl-1-ortho-borat.** Darst., Dampfdruck, Smp., Kp., chem. Verh. E. Wiberg, W. Sütterlin, **202**, 1.
- Methylbromid.** D., Kp., Darst. W. Biltz, A. Sapper, **203**, 277.
- Methylechlorid.** D., Kp. W. Biltz, A. Sapper, **203**, 277.
- Methyljodid.** D., Kp., Darst. W. Biltz, A. Sapper, **203**, 277.
- 2-Methyl-1-selenat.** Darst., Verh. b. Dest. J. Meyer, W. Hinke, **204**, 29.
- Minerale.** Caliche, Best. d. *Per*-Chloratgehaltes. L. Birckenbach, J. Goubeau, **203**, 9.
- Kaolin u. Ton; Verflüssigung durch Alkali. A. Lottermoser, E. Schmidl, **203**, 129.
- Mischkristalle** v. Bariumsilicaten. G. Grube, R. Trucksess, **203**, 75.
- d. Carbide v. Fe, Cr, Mo, W; Bldg. b. Einwirkg. v. CH_4 auf d. Metalle. R. Schenck, F. Kurzen, H. Wesselkock, **203**, 159.
- v. Iridium m. Platin. W. A. Nemilow, **204**, 41.
- Mörtel.** Calciumsilicatbldg. i. SiO_2 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gemisch. H. Brintzinger, W. Bubam, **203**, 18.
- Molarraum** v. Halogeniden d. Elemente d. 4.—6. Gruppe b. tiefen Tempp. W. Biltz, A. Sapper, **203**, 277.
- v. Hydriden d. Elemente d. 4.—7. Gruppe b. tiefen Tempp. W. Biltz, A. Lemke, **203**, 321.
- v. Silicaten; Additivität. W. Biltz, A. Lemke, **203**, 330.
- v. Silicatgläsern; Ber. a. d. D. d. Kompp. W. Biltz, F. Weibke, **203**, 345.
- Molarwärme** d. Elemente d. 8. Gruppe (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt; Fe, Co, Ni). F. M. Jäger, **203**, 97.
- v. Silber u. Silberbromid. A. Eucken, K. Clusius, H. Woitinek, **203**, 39.
- Molekeldimensionen.** Berechnung. W. Herz, **203**, 271.
- Molekelradius.** Berechnung. W. Herz, **203**, 271.
- Molybdän.** Cementierung m. CH_4 ; Gleichgew., het., m. $\text{CH}_4 + \text{H}_2$. R. Schenck, F. Kurzen, H. Wesselkock, **203**, 159.

- Molybdänblau.** Bldg. b. Elektrolyse v. Molybdaten. W. G. Burgers, J. A. M. van Liempt, **202**, 325.
- Molybdänbronze.** Nichtexistenz. W. G. Burgers, J. A. M. van Liempt, **202**, 325.
- 2-Molybdän-1-carbid.** Bldg. a. Mo u. CH_4 ; Gleichgew., het., d. Rk. R. Schenck, F. Kurzen, H. Wesselkock, **203**, 159.
- Molybdän-2-oxyd.** Bldg. b. elektrolyt. Red. v. Molybdaten; Röntgenogramm. W. G. Burgers, J. A. M. van Liempt, **202**, 325.
- Molybdän-3-oxyd.** Rk. m. CaCO_3 i. festem Zustand, Einfl. v. Zusätzen sowie Herst. u. Verhältnis d. Kompp. W. Jander, E. Hoffmann, **202**, 135.
- Röntgenogramm. W. G. Burgers, J. A. M. van Liempt, **202**, 325.
- Molybdat v. Natrium; elektrolyt. Reduktion.** W. G. Burgers, J. A. M. van Liempt, **202**, 325.
- Verh. geg. Wasserstoff-per-oxyd. K. Gleu, **204**, 67.
- Per-Molybdate, R_2MoO_8 ,** v. Kalium u. Zinkammin; Darst., Verh., Konst. K. Gleu, **204**, 67.

N

- Nachruf auf F. Foerster.** E. Müller, **204**, 1.
- Natrium.** Best., maßanalyt., m. MnO_4' über $(\text{UO}_2)_3\text{ZnNa}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_9 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. H. Gall, K. H. Heinig, **202**, 154.
- 2-Natrium-2-carbid.** Leitverm., el., Ionenleitg. m. Gültigkeit d. Faradaygesetzes. A. v. Antropoff, J. Fr. Müller, **204**, 305.
- 2-Natrium-1-carbonat.** Rk. m. Eisen-1-sulfid. G. Tammann, H. O. v. Samson-Himmelstjerna, **202**, 329.
- als Verflüssigungsmittel f. Ton. A. Lottermoser, E. Schmidl, **203**, 129.
- Natriumchlorid.** Einfl. a. d. Lösl. v. Jod. A. v. Kiss, A. Urmánczy, **202**, 172.
- Einfl. a. d. Rk. zw. CaCO_3 u. MoO_3 . W. Jander, E. Hoffmann, **202**, 135.
- Elektr.-leitung. A. v. Antropoff, J. Fr. Müller, **204**, 305.
- Katalysator d. Zerfalls v. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ i. Lsg. R. Stumper, **204**, 365.
- Natriumfluorid.** Einfl. a. d. Rk. zw. Stickstoff u. Metallen. B. Neumann, C. Kröger, H. Haebler, **204**, 81.
- Natriumhydroxyd.** Einw. a. Nickel-4-carbonyl auch i. Ggw. v. O_2 . W. Hieber, H. Kaufmann, **204**, 174.
- als Verflüssigungsmittel f. Ton. A. Lottermoser, E. Schmidl, **203**, 129.
- Natriummethylat.** Einw. a. Eisen-5-carbonyl unter Bldg. v. $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ u. $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{ONa}$. W. Hieber, F. Leutert, **204**, 145.
- Einw. a. Nickel-4-carbonyl auch i. Ggw. v. O_2 . W. Hieber, H. Kaufmann, **204**, 174.
- Natrium-1-Methyl-1-carbonat.** Bldg. b. Einw. v. Natriummethylat auf $\text{Fe}(\text{CO})_5$ i. Ggw. v. H_2O . W. Hieber, F. Leutert, **204**, 145.
- Natriumnitrat.** Einfl. a. d. Lösl. v. Jod. A. v. Kiss, A. Urmánczy, **202**, 172.
- Natriumpermutite.** Darst., Umwandlungsrkk. E. Gruner, **202**, 337.
- Entwässerung, Wässerung, Dampfdruck, Verh. geg. fl. NH_3 . E. Gruner, E. Hirsch, **204**, 321.
- Hydrolyse. E. Gruner, **202**, 358.
- Verh. geg. Sulfidlsgg.; Blaufärbg., Rk.-mechanismus d. S-aufnahme; Bez. z. Ultramarin. E. Gruner, E. Hirsch, **204**, 232, 247.
- s. auch Alumosilicate u. Aluminium-Natrium-silicat.
- Natrium-per-rhenat.** Lösl. H. Tollert, **204**, 140.
- Natriumsalze.** Einfl. a. d. Zerfall v. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ i. Lsg. R. Stumper, **204**, 365.
- Natriumsilicat** als Verflüssigungsmittel f. Ton. A. Lottermoser, E. Schmidl, **203**, 129.
- 2-Natrium-2silicat.** D. d. Glases. W. Biltz, F. Weibke, **203**, 345.
- D., Molarraum. W. Biltz, A. Lemke, **203**, 330.
- Natur d. el. Leitung. R. Schwarz, J. Halberstadt, **203**, 365.
- 2-Natrium-1-meta-silicat.** D., Molarraum. W. Biltz, A. Lemke, **203**, 330.
- Natrium-per-silicat, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2$.** F. Krauss, **204**, 318.
- Natriumsilicatgläser.** Ber. ihrer D. W. Biltz, F. Weibke, **203**, 345.
- Natrium-meta-silicat-Hydrat.** Darst., Verh. geg. H_2O_2 . F. Krauss, **204**, 318.

- Natrium-meta-silicat-4-Hydrat.** Zers. durch HCl. A. Simon, P. Rath, **202**, 191.
- Natrium-meta-silicat-1-Hydrat-1-Wasserstoff-per-oxyd.** Darst., chem. Verh. F. Krauss, **204**, 318.
- Natrium-meta-stannat-3-Hydrat.** Zers. m. HNO_3 . A. Simon, P. Rath, **202**, 200.
- Natriumsulfat.** Einfl. a. d. Lösl. v. Jod. A. v. Kiss, A. Urmánczy, **202**, 172.
- Katalysator d. Zerfalls v. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ i. Lsg. R. Stumper, **204**, 365.
- Lösl.-gleichgew. i. Syst. $\text{CoSO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ u. $\text{NiSO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$. A. Benrath, **202**, 161.
- 2-Natrium-2thionat-2-Hydrat.** Zerfall b. Erhitzen. G. Tammann, W. Boehme, **204**, 143.
- Nernstscher Wärmesatz.** Anwdg. z. Ber. d. Bldgs.-affinität v. Metallhalogeniden (AgBr, AgCl usw.). A. Eucken, K. Clusius, H. Woitinek, **203**, 39.
- Nickel.** Spez. Wärme. F. M. Jaeger, **203**, 97.
- Nickel-2-aluminat.** Bestandteil keram. Farbkörper; Röntgendiagramm. O. Krause, W. Thiel, **203**, 120.
- Nickel-4-carbonyl.** Verh. geg. Alkalien u. Hydrazin auch i. Ggw. v. O_2 . W. Hieber, H. Kaufmann, **204**, 174.
- Nickel-2-chromit.** Darst., D., Röntgenogramm. S. Holgersson, **204**, 378.
- Nickel-2-Natrium-2-sulfat-4-Hydrat.** Lösl.-gleichgew. i. Syst. $\text{NiSO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$. A. Benrath, **202**, 161.
- Nickelpermutit.** Entwässerung, Wässerung, Verh. geg. fl. NH_3 . E. Gruner, E. Hirsch, **204**, 321.
- s. auch Aluminium-Nickel-silicat.
- Nickelsulfat.** Lösl.-gleichgew. i. Syst. $\text{NiSO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$. A. Benrath **202**, 161.
- Nickelsulfat-7-Hydrat.** Lsgs.-kinetik. K. Jableczynski, J. Gutman, **202**, 403.
- Niob-2-Ammonium-1-Hydro-1-oxy-3-brenzcatechinat-0,5-Brenzcatechin-3-Hydrat.** A. Rosenheim, E. Roehrich, **204**, 342.
- Niob-3-Ammonium-1-oxy-3-brenzcatechinat-9-Hydrat.** A. Rosenheim, E. Roehrich, **204**, 342.
- Niob-1-(Cadmium-5-Ammoniak)-1-Hydro-1-oxy-3-brenzcatechinat-6-Hydrat.** A. Rosenheim, E. Roehrich, **204**, 342.
- Niob-5-chlorid.** Verh. geg. Oxyverbb. A. Rosenheim, E. Roehrich, **204**, 342.
- Niob-2-Dicyandiaminium-1-Hydro-1-oxy-3-brenzcatechinat-4-Hydrat.** A. Rosenheim, E. Roehrich, **204**, 342.
- Niob-1-Guanidinium-2-Hydro-1-oxy-3-acetylacetonat.** A. Rosenheim, E. Roehrich, **204**, 342.
- Niob-2-Guanidinium-1-Ammonium-1-oxy-3-brenzcatechinat-2-Hydrat.** A. Rosenheim, E. Roehrich, **204**, 342.
- Niob-2-Guanidinium-1-Hydro-1-oxy-3-brenzcatechinat-6-Hydrat.** A. Rosenheim, E. Roehrich, **204**, 342.
- Niob-2-Guanidinium-1-Hydro-1-oxy-3-pyrogallolat-6-Hydrat.** A. Rosenheim, E. Roehrich, **204**, 342.
- Niob-5-hydroxyd.** Einw. a. Brenzcatechin- u. Pyrogallollsgg. A. Rosenheim, E. Roehrich, **204**, 342.
- Niob-2-Kalium-1-Hydro-1-oxy-3-acetylacetonat-1,5-Acetylaceton.** A. Rosenheim, E. Roehrich, **204**, 342.
- Niob-2-Kalium-1-Hydro-1-oxy-3-brenzcatechinat-2-Brenzcatechin-3-Hydrat.** A. Rosenheim, E. Roehrich, **204**, 342.
- Niob-3-hydroxy-2-salicylaldehydat.** A. Rosenheim, E. Roehrich, **204**, 342.
- Niob-2-Hydro-3-hydroxy-2-salicylat.** A. Rosenheim, E. Roehrich, **204**, 342.
- Nitrate.** Einfl. a. d. Lösl. v. Jod. A. v. Kiss, A. Urmánczy, **202**, 172.
- Nitration.** Rk. m. Eisen-1-sulfat. E. Schröer, **202**, 382.
- Nitrose** s. Nitrosyl-Schwefelsäure.
- Nitrosylschwefelsäure.** Dampfdruck d. Lsgg. i. Schwefelsäure-Wassergemischen. E. Berl, H. H. Saenger, **202**, 113.
- Nullpunktsraum** d. Halogenide d. Elemente d. 4.—6. Gruppe. W. Biltz, A. Sapper, **203**, 277.
- d. Hydride d. Elemente d. 4.—7. Gruppe. W. Biltz, A. Lemke, **203**, 321.

O

- Oberflächenspannung.** Bez. z. anderen Konstanten. W. Herz, 203, 271.
— v. Silicatglas; Temp.-koeff. I. Sawai, M. Nishida, 204, 60.
Osmium. Spez. Wärme. F. M. Jaeger, 203, 97.
Oxalation. Fällg. m. Pb^{++} i. Ggw. v. J' . Z. Karaoglanov, B. Sagortschev, 203, 390.
8-Oxychinolin. Anwdg. v. 5,7-Dibrom-(8)-Oxychinolin z. Best. v. Eisen, Kupfer, Titan, auch nebeneinander. R. Berg, H. Küstenmacher, 204, 215.
— Lösli. d. Metallsalze s. Subst.-prodd. u. deren Anwdg. z. Nachw. u. Best. v. Metallen. R. Berg, 204, 208.
Oxyde. Katalysatoren d. Zerfalls v. $Ca(HCO_3)_2$ i. Lsg. R. Stumper, 204, 365.

P

- Palladium.** Spez. Wärme. F. M. Jaeger, 203, 97.
Pektin. Einfl. a. d. Kristalltracht v. Ammoniumchlorid. F. Ehrlich, 203, 26.
Permutite. Entwässerung u. Wässerung; Dampfdruck; Verh. geg. fl. NH_3 ; Systematik. E. Gruner, E. Hirsch, 204, 321.
— Hydrolyse. E. Gruner, 202, 358.
— v. Natrium u. Barium; Blaufärbg. durch Sulfid- u. Poly-Sulfidlsgg.; Rk.-mechanismus; Bez. z. Ultramarin. E. Gruner, E. Hirsch, 204, 232, 247.
— Umwandlungsrkk. u. chem. Klassifikation. E. Gruner, 202, 337.
s. auch Alumosilicate u. Alkalipermutite.
Sulfid-Permutit. Bldg. a. Permutit u. Sulfidlsgg., Verh., Bez. z. Ultramarin. E. Gruner, E. Hirsch, 204, 232, 247.
Ortho-Phosphat. v. Calcium; Reduktion zu P mit Kohle; Mechanismus d. Rkk. ohne u. m. Zusatz v. SiO_2 ; Gleichgew. i. Syst. Ca-P-O-C; Wärmetönung. H. H. Franck, H. Földner, 204, 97.
Phosphoniumjodid. D. W. Biltz, E. Wünnenberg, 203, 277.
Phosphor. Darst. durch Red. v. Calcium-ortho-phosphat m. Kohle, CaC_2 od. Ca_3P_2 ; Gleichgew. i. Syst. Ca-P-O-C. H. H. Franck, H. Földner, 204, 97.
Phosphor-3-bromid. D., Kp. W. Biltz, E. Wünnenberg, 203, 277.
Phosphor-5-bromid. D. W. Biltz, E. Wünnenberg, 203, 277.
Phosphor-1-oxy-3-bromid. D., Kp. W. Biltz, E. Wünnenberg, 203, 277.
Phosphor-3-chlorid. D., Kp. W. Biltz, E. Wünnenberg, 203, 277.
Phosphor-5-chlorid. D. W. Biltz, E. Wünnenberg, 203, 277.
Phosphor-1-oxy-3-chlorid. D., Kp. W. Biltz, E. Wünnenberg, 203, 277.
Phosphor-3-jodid. D., Darst., Smp. W. Biltz, A. Sapper, 203, 277.
2-Phosphor-5-oxyd. Bldg. b. Red. v. Calcium-ortho-phosphat m. Kohle. H. H. Franck, H. Földner, 204, 97.
Physikalische Konstanten s. Konstanten, physikalische.
Pikrinsäure. Lsgs.-kinetik. K. Jablęzyński, A. Walczuk, 202, 403.
Platin. Legg., bin., m. Eisen; Härte, Kleingef., Elektr.-leitg. W. A. Nemilow, 204, 49.
— Legg., bin., m. Iridium; Härte, Festigkeit, Kleingef., Elektr.-leitg. W. A. Nemilow, 204, 41.
— Lichtelektr. Vorgänge an Oberflächen m. Fremdstoffen. R. Suhrmann, 203, 235.
— Spez. Wärme. F. M. Jaeger, 203, 97.
Platin-1-bromid-1-Diäthylsulfid. P. C. Rây, S. C. S. Rây, 203, 401.
3-Platin-2-chlorid-3-Diäthylsulfid. Darst., Verh. geg. Br. P. C. Rây, S. C. S. Rây, 203, 401.
Platinmohr. Katalysator d. Zerfalls v. Wasserstoff-per-oxyd; Bez. zw. Katalyse u. H_2 -Sorption. A. Sieverts, H. Brüning, 204, 291.
Polymerisation v. Ortho-Eisenhydroxyd (Fe^{III}). A. Krause, M. Ciokówna, 204, 20.
Polymorphie v. Bleichromat. F. Quittner, J. Sappir, N. Rassudowa, 204, 315.
— v. Cadmiumsulfat-1-Hydrat. A. Benrath, C. Thönnessen, 203, 405.
— v. Eisen-1-oxy-1-hydroxyd. A. Krause, Z. Czapska, J. Stock, 204, 385.
— v. Germanium-2-oxyd. R. Schwarz, E. Huf, 203, 188.

- Polymorphie** v. Ruthenium, Rhodium, Palladium, Fe, Co, Ni. F. M. Jaeger, 203, 97.
 — v. Zirkon. R. Vogel, W. Tonn, 202, 292.
Polythermen d. Lösl. v. tern. Systst.: $\text{CdSO}_4\text{-R}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. A. Benrath, C. Thönnessen, 203, 405.
 — d. Lösl. tern. Systst. a. Vitriol u. Alkalisulfat. A. Benrath, 202, 161.
Potential, galvanisches, d. Elementes $\text{Ag}|\text{AgBr}|\text{HBr-Lsg.}|\text{HBr-Lsg.} + \text{Br}|\text{Pt}$. A. Eucken, K. Clusius, H. Woitinek, 203, 39.
Propylamin. Komplexverbb. m. Lithiumhalogeniden. A. Simon, H. Kimmerle, 202, 385.
2-Propyl-7-selenat. Darst., Verh. b. Dest., J. Meyer, W. Hinke, 204, 29.
Pyridin. Einfl. a. Extinktion u. Gleichgew. i. Kupferamminlsgg. F. Rosenblatt, 204, 351.

Q

- Quecksilber**. Best., elektroanalyt., m. rot. Quecksilberkathode. P. S. Tutundzić, 202, 297.
 — Legg., bin., m. Rhenium; Darst. durch Elektrolyse. H. Hölemann, 202, 277.
Quecksilberelektrode, rotierende, f. Elektroanalyse. P. S. Tutundzić, 202, 297.

R

- Ramaneffekt** v. Schwefelverbb., J. Meyer, 203, 146.
Raumbeanspruchung v. 2-Aluminium-3-oxyd i. Silicaten. W. Biltz, A. Lemke, 203, 330.
 — d. Halogene i. d. Halogeniden d. Elemente d. 4.—6. Gruppe. W. Biltz, A. Sapper, 203, 277.
Reaktionen, chemische, zw. festen Stoffen; Einfl. v. Herstellungsart u. Mischungsverhältnis d. Komponenten. W. Jander, E. Hoffmann, 202, 135.
 — zw. Kupfer-Zinnlegg. u. CaO od. SiO_2 i. Ggw. v. O_2 . J. A. Hedvall, F. Ilander, 203, 373.
Reaktionsgeschwindigkeit d. Auflsg. stark lösl. Stoffe. K. Jabłczyński, J. Gutman, A. Walczuk, 202, 403.
 — d. Schwefelaufnahme v. Permutiten a. Sulfidlsgg. E. Gruner, E. Hirsch, 204, 232.
 — d. Zerfalls d. *Hydro*-Carbonate v. Ca u. Mg. R. Stumper, 202, 227.
 — d. Zerfalls d. *Hydro*-Carbonate v. Ca u. Mg i. Abhäng. v. Bewegung u. CO_2 -Gehalt d. Lsg. R. Stumper, 202, 270.
 — d. Zerfalls d. *Hydro*-Carbonate v. Ca u. Mg i. Lsgs.-gemischen. R. Stumper, 202, 261.
 — d. Zerfalls v. Wasserstoff-per-oxyd i. Ggw. v. Platinmohr. A. Sieverts, H. Brüning, 204, 291.
Reaktionskinetik d. Auflsg. stark lösl. Stoffe. K. Jabłczyński, J. Gutman, A. Walczuk, 202, 403.
 — d. Zerfalls v. Calcium-*Hydro*-carbonat i. Lsg.; katalyt. Wirkg. v. Salzen, Kolloiden u. Pulvern. R. Stumper, 204, 365.
 — d. Zerfalls v. *Hydro*-Carbonat v. Ca u. Mg. R. Stumper, 202, 227.
 — d. Zerfalls d. *Hydro*-Carbonate v. Ca u. Mg i. Abhäng. v. Bewegung u. CO_2 -Gehalt d. Lsg. R. Stumper, 202, 270.
 — d. Zerfalls d. *Hydro*-Carbonate v. Ca u. Mg i. Lsgs.-gemischen. R. Stumper, 202, 261.
 — d. Zerfalls v. Wasserstoff-per-oxyd i. Ggw. v. Platinmohr. A. Sieverts, H. Brüning, 204, 291.
Reaktionsmechanismus d. Einw. v. Äther auf Borchlorid. E. Wiberg, W. Sütterlin, 202, 22.
 — d. Einw. v. Bor-3-chlorid auf Alkohol u. Äther. E. Wiberg, W. Sütterlin, 202, 37.
 — d. Fällg. v. Bleisalzlgg. m. CNS' . Z. Karaoglanov, B. Sagortschev, 202, 62.
 — d. Fällg. v. Bleisalzlgg. m. SO_4'' , CrO_4'' , $\text{C}_2\text{O}_4''$. Z. Karaoglanov, B. Sagortschev, 203, 390.
 — d. Schwefelaufnahme v. Permutiten aus Sulfid- u. *Poly*-Sulfidlsgg. E. Gruner, E. Hirsch, 204, 232, 247.

- Reaktionsmechanismus** d. Zerfalls d. *Hydro-Carbonate* v. Ca u. Mg. R. Stumper, **202**, 227, 261.
- d. Zerfalls v. Schwefligsäure i. H_2SO_4 u. Si i. Ggw. v. J' -Ion. F. Foerster, E. Gruner, **203**, 245.
- d. Zersetzg. v. Eisen-4-carbonyl-2-hydrid. W. Hieber, **204**, 165.
- Reduktion, elektrolytische**, v. *Per-Rhenatlsgg.* H. Hölemann, **202**, 277.
- Reibung, innere**, s. Zähigkeit.
- Per-Rhenat.** Elektrolyt. Red. d. Lsgg. unter Bldg. v. Metall, 2-Oxyd usw. H. Hölemann, **202**, 277.
- Fällg. durch H_2S . W. Biltz, F. Weibke, **203**, 3.
- Rhenium.** Darst. durch elektrolyt. Red. v. *Per-Rhenatlsgg.* H. Hölemann, **202**, 277.
- Verh. geg. CH_4 . R. Schenck, F. Kurzen, H. Wesselkock, **203**, 159.
- Rheniumamalgam.** Darst. durch Elektrolyse v. *Per-Rhenatlsgg.* H. Hölemann, **202**, 277.
- Rhenium-2-oxyd-2-Hydrat.** Darst. durch elektrolyt. Red. v. *Per-Rhenatlsgg.* H. Hölemann, **202**, 277.
- Per-Rheniumsäure.** Anwdg. z. Best. v. Kalium. H. Tollert, **204**, 140.
- 2-Rhenium-7-sulfid.** Darst., D., Zerfall. W. Biltz, F. Weibke, **203**, 3.
- Rhodium.** Spez. Wärme, Polymorphie. F. M. Jaeger, **203**, 97.
- Röntgenogramm** v. Bleichromat (rhomb. u. monoklin.). F. Quittner, J. Sapgir, N. Rassudowa, **204**, 315.
- v. 2-Eisen-3-oxyd-Hydrat. W. H. Albrecht, E. Wedekind, **202**, 205.
- v. 2-Eisen-3-oxyd u. s. Hydraten. W. H. Albrecht, E. Wedekind, **202**, 209.
- v. Germanium-2-oxyd. R. Schwarz, E. Huf, **203**, 188.
- v. keramischen Farbkörpern. O. Krause, W. Thiel, **203**, 120.
- v. Kupferaluminat. S. Holgersson, **204**, 378.
- v. 2-Kupfer-1-oxyd. F. W. Wrigge, K. Meisel, **203**, 312.
- v. 2-Lanthan-3-oxyd u. s. Hydraten. G. F. Hüttig, M. Kantor, **202**, 421.
- v. Molybdänoxyden. W. G. Burgers, J. A. M. van Liempt, **202**, 325.
- v. Nickel-2-chromit. S. Holgersson, **204**, 378.
- v. Ultramarin u. *Sulfid-Permutit*. E. Gruner, **204**, 247.
- 2-Rubidium-1-sulfat.** Lösl.-gleichgew. i. Syst. Rb_2SO_4 - CdSO_4 - H_2O . A. Benrath, C. Thönnessen, **203**, 405.
- Ruthenium.** Spez. Wärme, Formarten. F. M. Jaeger, **203**, 97.

S

- Säuren.** Acidität u. deren Änderung durch Lösungsmittel. A. Hantzsch, W. Langbein, **204**, 193.
- Salmiak** s. Ammoniumchlorid.
- Salpeter (Caliche).** Best. d. *Per-Chlorat*gehaltes. L. Birckenbach, J. Goubeau, **203**, 9.
- Salpetersäure.** Einfl. a. d. Dampfdruck v. Nitrosylschwefelsäure i. Schwefelsäure. E. Berl, H. H. Saenger, **202**, 113.*
- Leitverm., el., i. Eisessig; Acidität. A. Hantzsch, W. Langbein, **204**, 193.
- Rk. m. Eisen-1-sulfat. E. Schröer, **202**, 382.
- Salpetrigsäure.** Bldg. u. Zerfall i. Lsgg. v. Nitrosylschwefelsäure i. Schwefelsäure versch. Konz. E. Berl, H. H. Saenger, **202**, 113.
- Sauerstoff.** Einfl. a. d. Rkk. zw. Cu-Sn-legg. u. CaO od. SiO_2 . J. A. Hedvall, F. Ilander, **203**, 373.
- Gleichgew., het., i. Syst.: Fe-C-O₂. E. Jänecke, **204**, 257.
- Verh. geg. Nickel-4-carbonyl i. Ggw. v. Basen. W. Hieber, H. Kaufmann, **204**, 174.
- Schmelzpunkt** v. Borsäureestern. E. Wiberg, W. Sütterlin, **202**, 1.
- v. Brom-5-fluorid. O. Ruff, W. Menzel, **202**, 49.
- v. Chrom; Einfl. v. N_2 . E. Friemann, F. Sauerwald, A. Wintrich, **203**, 64.
- v. Chrom-2-jodid. Fr. Hein, J. Wintner-Hölder, **202**, 81.
- v. Hafnium- u. Zirkonium-2-oxyd. P. Clausen, **204**, 33.
- v. Titan-2-Alkali-6-fluoriden. H. Ginsberg, **204**, 225.
- Schrumpfung** v. Silicatglas. I. Sawai, M. Nishida, **204**, 60.

- Schwefel.** Bldg. b. Zerfall v. H_2SO_3 i. Ggw. v. J' -ionen. F. Foerster, E. Gruner, 203, 245.
 — Ramanfrequenz s. Lsg. i. CS_2 . J. Meyer, 203, 146.
2-Schwefel-2-chlorid. Darst., D., Kp. W. Biltz, A. Sapper, 203, 277.
 — Ramanfrequenz, Konst. J. Meyer, 203, 146.
Schwefel-1-oxyl-2-chlorid. Ramanfrequenz. J. Meyer, 203, 146.
Schwefel-1-oxyl. Zwischenstoff b. Zerfall v. H_2SO_3 in H_2SO_4 u. S. F. Foerster, E. Gruner, 203, 245.
Schwefel-2-oxyl. Rk.-mechanismus d. Zerfalls i. Lsg.; Katalyse durch J' -ionen; Bldg. v. Komplexen $[\text{J}(\text{SO}_2)_x]'$. F. Foerster, E. Gruner, 203, 245.
 — Tern. Verbb. m. Ketonen u. Aminen. F. Feigl, E. Feigl, 203, 57.
 — s. auch Schwefligsäure.
Schwefel-2-oxyl-1-Anilin-1-Acetophenon. F. Feigl, E. Feigl, 203, 57.
Schwefel-2-oxyl-1-Anilin-1-o-Methylcyclohexanon. F. Feigl, E. Feigl, 203, 57.
Schwefel-2-oxyl-1-Benzalanilin-1-Aceton. F. Feigl, E. Feigl, 203, 57.
Schwefel-2-oxyl-1-Benzidin-1-Aceton. F. Feigl, E. Feigl, 203, 57.
Schwefel-2-oxyl-1-Benzylamin-1-Aceton. F. Feigl, E. Feigl, 203, 57.
Schwefel-2-oxyl-1-Chinolin-1-Aceton. F. Feigl, E. Feigl, 203, 57.
Schwefel-2-oxyl-1-Methylamin-1-Aceton. F. Feigl, E. Feigl, 203, 57.
Schwefel-2-oxyl-1- α -Naphthylamin-1-Aceton. F. Feigl, E. Feigl, 203, 57.
Schwefel-2-oxyl-1- α -Naphthylamin-1-Methyläthylketon. F. Feigl, E. Feigl, 203, 57.
Schwefel-2-oxyl-1-m-Nitroanilin-1-Aceton. F. Feigl, E. Feigl, 203, 57.
Schwefel-2-oxyl-1- β -Phenyläthylamin-1-Aceton. F. Feigl, E. Feigl, 203, 57.
Schwefel-2-oxyl-1-Piperidin-1-Aceton. F. Feigl, E. Feigl, 203, 57.
Schwefel-2-oxyl-1-Pyridin-1-Aceton. F. Feigl, E. Feigl, 203, 57.
Schwefel-2-oxyl-1-p-Toluidin-1-Aceton. F. Feigl, E. Feigl, 203, 57.
Schwefel-2-oxyl-1-o-Toluidin-1-Acetophenon. F. Feigl, E. Feigl, 203, 57.
Schwefel-2-oxyl-1-Tribenzylamin-1-Aceton. F. Feigl, E. Feigl, 203, 57.
Schwefelsäure. Dampfdruck d. Gemische m. H_2O . E. Berl, H. H. Saenger, 202, 113.
 — Leitverm., el., i. Eisessig; Acidität. A. Hantzsch, W. Langbein, 204, 193.
Nitrosyl-Schwefelsäure. Dampfdruck d. Lsgg. i. Schwefelsäure-Wasser-gemischen. E. Berl, H. H. Saenger, 202, 113.
Schwefelsäureion. Fällg. m. Pb^{++} i. Ggw. v. J' . Z. Karaoglanov, B. Sargotschev, 203, 390.
Schwefelwasserstoff. D. u. Molarraum b. tiefen Tempp. W. Biltz, A. Lemke, 203, 321.
Schwefligsäure. Rk.-mechanismus d. Zerfalls i. Ggw. v. J' -ionen. F. Foerster, E. Gruner, 203, 245.
Selen-2-oxyl-1-Benzidin-1-Aceton. F. Feigl, E. Feigl, 203, 57.
Selensäure. Veresterung v. Diazomethan. J. Meyer, W. Hinke, 204, 29.
Selensäureester. Darst., Verh. b. Dest. J. Meyer, W. Hinke, 204, 29.
Siedelinien d. bin. Legg. v. Sb, Pb, Bi, Cd, Zn, Al, Cu, Mg, Tl. W. Leitgeb, 202, 305.
Siedepunkt v. Borsäureestern. E. Wiberg, W. Sütterlin, 202, 1.
 — v. Brom-5-fluorid. O. Ruff, W. Menzel, 202, 49.
 — v. Cadmium, Zink, Magnesium, Thallium, Wismut, Antimon, Blei u. ihren Legg. W. Leitgeb, 202, 305.
Silber. Diff. i. Silicatglas. R. Schwarz, J. Halberstadt, 203, 365.
 — Lichtelektr. Vorgänge an Oberflächen m. fremden Atomen. R. Suhrmann, 203, 235.
 — Spez. Wärme, Rk.-entropie d. Bldg. v. Silberbromid u. -chlorid. A. Eucken, K. Clusius, H. Woitinek, 203, 39.
 — Zähigkeit d. Metalls u. d. Cu-legg. i. fl. Zustand. W. Radecker, F. Sauerwald, 203, 156.
Silberbromid. Spez., W.; Rk.-entropie d. Bldg. A. Eucken, K. Clusius, H. Woitinek, 203, 39.
Silberchlorid. Ber. d. Bldgs.-affinität nach Nernsts Wärmesatz. A. Eucken, K. Clusius, H. Woitinek, 203, 39.

- Silber-1-ferrit.** Bldg. aus Eisen-hydroxyden; Anwdg. z. Unterscheidg. v. α - u. γ -FeOOH. A. Krause, Z. Czapska, J. Stock, **204**, 385.
— Darst. a. o-Eisen-3-hydroxyd. A. Krause, M. Ciokówna, **204**, 20.
- Silbernitrat.** Elektr.-leitung. A. v. Antropoff, J. Fr. Müller, **204**, 305.
- Silberpermutit.** Darst., Umwandlungsrkk. E. Gruner, **202**, 337.
— Hydrolyse, Verh. geg. Chromat. E. Gruner, **202**, 358.
— Verh. geg. fl. NH_3 . E. Gruner, E. Hirsch, **204**, 321.
— s. auch Alumosilicat u. Aluminium-Silber-silicat.
- 2-Silber-1-selenat.** Darst., Lösl., Überführung i. Ester. J. Meyer, W. Hinke, **204**, 29.
- Silicate** v. Aluminium u. Alkalimetall (Permutite); Entwässerung u. Wässerung, Verh. geg. fl. NH_3 . E. Gruner, E. Hirsch, **204**, 321.
- Per-Silicat** v. Natrium; Darst. a. $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$. F. Krauss, **204**, 318.
- Silicatglas.** Oberflächenspanng. u. Schrumpfung. I. Sawai, M. Nishida, **204**, 60.
— Überführungsverss. R. Schwarz, J. Halberstadt, **203**, 365.
- Silicatglas, technisches.** D. u. Vol., ber. a. D. d. Kompp. W. Biltz, F. Weibke, **203**, 345.
- Silicium-4-bromid.** Darst., D., Kp. W. Biltz, A. Sapper, **203**, 277.
- Silicium-4-chlorid.** D., Kp. W. Biltz, A. Sapper, **203**, 277.
- Silicium-4-jodid.** Darst., D., Smp. W. Biltz, A. Sapper, **203**, 277.
- Silicium-2-oxyd**, Einfl. a. d. Red. v. Calcium-*ortho*-phosphat m. Kohle. H. H. Franck, H. Földner, **204**, 97.
— Herst. u. Abbau d. Hydrate. A. Simon, P. Rath, **202**, 191.
— Rk. m. BaCO_3 i. festem Zustand; Einfl. v. Zusätzen sowie Herst. u. Verhältnis d. Kompp. W. Jander, E. Hoffmann, **202**, 135.
— Rk. m. Kupfer-Zinnlegg. i. Ggw. v. O_2 unter Silicatbldg. J. A. Hedvall, F. Ilander, **203**, 373.
- Silicium-2-oxyd (Quarz).** Rk. m. BaCO_3 i. festem Zustand. G. Grube, R. Trucksess, **203**, 75.
— Rk. m. Calciumhydroxyd unter Silicatbldg. H. Brintzinger, W. Bubam, **203**, 18.
- Silicium-2-oxyd-0,5-Hydrat.** A. Simon, P. Rath, **202**, 191.
- Silicium-2-oxyd-1-Hydrat.** Abbau, Bldgs.-wärme. A. Simon, P. Rath, **202**, 191, 200.
- Silicium-2-oxyd-1,5-Hydrat.** Abbau. A. Simon, P. Rath, **202**, 191.
- Silicium-2-oxyd-2-Hydrat.** Darst., Abbau, Bldgs.-wärme. A. Simon, P. Rath, **202**, 191, 200.
- Smekal-Raman-Effekt** v. Schwefelverbb. J. Meyer, **203**, 146.
- Sorption** v. Wasserstoff durch Platinmohr; Bez. z. Katalyse d. Zerfalls v. H_2O_2 . A. Sieverts, H. Brüning, **204**, 291.
— s. auch Absorption u. Adsorption.
- Spektralanalyse.** Ramanspektrum v. Schwefelverbb. J. Meyer, **203**, 146.
— Röntgenspektralanalyse; Kathodenstrahleneffekt. M. Ishibashi, **202**, 372.
- Spezifische Wärme** d. Elemente d. 8. Gruppe (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Fe, Co, Ni). F. M. Jaeger, **203**, 97.
— v. Silber u. Silberbromid. A. Eucken, K. Clusius, H. Woitinek, **203**, 39.
- Spinelle** v. 2-Aluminium-3-oxyd; Bestandteil keram. Farbkörper; Röntgen-diagramm. O. Krause, W. Thiel, **203**, 120.
— s. auch Metall-aluminat,-chromit usw.
- Stärke.** Katalysator d. Zerfalls v. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ i. Lsg. R. Stumper, **204**, 365.
- Stahlbad.** Entschwefelung. G. Tammann, H. O. v. Samson-Himmelstjerna, **202**, 329.
- Stannat** v. Calcium; Bldg. b. Erhitzen v. Cu-Sn-legg. i. Ggw. v. O_2 m. CaO. J. A. Hedvall, F. Ilander, **203**, 373.
- Stickstoff.** Wärmetönung d. Rk. m. Al, Be, Li, Mg usw. B. Neumann, C. Kröger, H. Haebler, **204**, 81.
- 2-Stickstoff-3-oxyd.** Gleichgew., het., m. Lsgg. v. Nitrosylschwefelsäure i. Schwefelsäure-Wasser-gemischen. E. Berl, H. H. Saenger, **202**, 113.

- Strontiumoxyd.** Rk. m. FeS. G. Tammann, H. O. v. Samson-Himmelstjerna, 202, 329.
- Sulfate.** Einfl. a. d. Lösl. v. Jod. Á. v. Kiss, A. Urmánczy, 202, 172.
- Sulfidlösung.** Verh. geg. Permutite; Einfl. v. Luft, Mechanismus d. Rkk. E. Gruner, E. Hirsch, 204, 232.
- Poly-Sulfidlösung.** Verh. geg. Permutite; Mechanismus d. Schwefelaufnahme. E. Gruner, E. Hirsch, 204, 232.
- Susceptibilität** s. Magnetismus.
- System, binäres.** Eisen-Kohlenstoff, Eisen-Sauerstoff, Kohlenstoff-Sauerstoff; Zustandsdiagramme. E. Jänecke, 204, 257.
- System, quaternäres.** Calcium-Phosphor-Sauerstoff-Kohle; Rk.-möglichkeiten u. Gleichgew. H. H. Franck, H. Földner, 204, 97.
- System, ternäres.** CdSO_4 - R_2SO_4 - H_2O ; Lösl.-isothermen. A. Benrath, C. Thönnessen, 203, 405.
- Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff. E. Jänecke, 204, 257.

T

- 2-Tantal-3-Ammonium-1-Hydro-1-oxy-6-brenzcatechin-3-Brenzcatechin-7-Hydrat.** A. Rosenheim, E. Roehrich, 204, 342.
- 2-Tantal-3-Dicyandiamidinium-1-Hydro-1-oxy-6-brenzcatechin-0,5-Brenzcatechin-14-Hydrat.** A. Rosenheim, E. Roehrich, 204, 342.
- 2-Tantal-3-Guanidinium-1-Hydro-1-oxy-6-brenzcatechin-1-Brenzcatechin-11-Hydrat.** A. Rosenheim, E. Roehrich, 204, 342.
- 2-Tantal-3-Kalium-1-Hydro-1-oxy-6-brenzcatechin-3-Brenzcatechin-10-Hydrat.** A. Rosenheim, E. Roehrich, 204, 342.
- Thallium.** Sdp. b. Atm.-druck; Siedelinie d. bin. Legg. m. Pb. W. Leitgeb, 202, 305.
- Thalliumpermutite.** Darst., Umwandlungsrrkk. E. Gruner, 202, 337.
- s. Alumosilicate.
- 2-Thallium-1-sulfat.** Lösl.-gleichgew. i. Syst. Ti_2SO_4 - CdSO_4 - H_2O . A. Benrath, C. Thönnessen, 203, 405.
- Lösl.-gleichgew. i. Syst. Ti_2SO_4 - ZnSO_4 - H_2O u. MgSO_4 - Ti_2SO_4 - H_2O . A. Benrath, 202, 161.
- 2Thionat.** Temp. d. Zerfalls i. SO_2 u. Sulfat. G. Tammann, W. Boehme, 204, 143.
- 3Thionat.** Katalysator d. Zerfalls v. H_2SO_3 in H_2SO_4 u. S. F. Foerster, E. Gruner, 203, 245.
- Poly-Thionat.** Zwischenstoff b. Zerfall v. H_2SO_3 in H_2SO_4 u. S. F. Foerster, E. Gruner, 203, 245.
- Thiosulfat.** Zwischenstoff b. Zerfall v. H_2SO_3 i. H_2SO_4 u. S. F. Foerster, E. Gruner, 203, 245.
- Titan.** Best. m. Dibrom-8-Oxychinolin, auch neb. Fe u. Cu. R. Berg, H. Küstenmacher, 204, 215.
- Best. m. Dichlor-8-Oxychinolin, auch neb. anderen Mett. R. Berg, 204, 208.
- Titan-2-Ammonium-6-fluorid.** Lösl., Abbau. H. Ginsberg, 204, 225.
- Titan-2-Caesium-6-fluorid.** Smp., Lösl., Abbau. H. Ginsberg, 204, 225.
- Titan-4-chlorid.** D., Kp., Smp. W. Biltz, A. Sapper, 203, 277.
- Titan-2-Hydro-6-fluorid.** Alkalisalze, Darst., Verh., Abbau. H. Ginsberg, 204, 225.
- Titan-2-Kalium-6-fluorid.** Smp., Lösl., Abbau. H. Ginsberg, 204, 225.
- Titan-2-Kalium-6-fluorid-1-Hydrat.** Lösl. H. Ginsberg, 204, 225.
- Titan-2-Lithium-6-fluorid.** Smp., Lösl., Abbau. H. Ginsberg, 204, 225.
- Titan-2-Lithium-6-fluorid-2-Hydrat.** Lösl., Abbau. H. Ginsberg, 204, 225.
- Titan-2-Natrium-6-fluorid.** Darst., Smp., Lösl., Abbau. H. Ginsberg, 204, 225.
- Titan-2-oxyd.** Einfl. a. d. Rk. zw. BaCO_3 u. SiO_2 . W. Jander, E. Hoffmann, 202, 135.
- Verh. geg. Kathodenstrahlen. M. Ishibashi, 202, 372.
- Titan-2-Rubidium-6-fluorid.** Smp., Lösl., Abbau. H. Ginsberg, 204, 225.

- p-Toluolsulfosäure.** Katalysator d. Zerfalls v. Diazoessigsäure i. Eisessig; Acidität. A. Hantzsch, W. Langbein, **204**, 193.
- Ton.** Verflüssigung durch Alkali; Einfl. v. Konz., Natur d. Alkalis u. Zeit auf d. Zähigkeit d. Tonsuspension. A. Lottermoser, E. Schmidl, **203**, 129.
- Triäthylphosphin.** D. W. Biltz, E. Wünnenberg, **203**, 277.
- Trichloressigsäure.** Leitverm., el., u. Katalyse v. Diazoessigester i. Eisessig u. and. Lsgs.-mitteln; Acidität. A. Hantzsch, W. Langbein, **204**, 193.
- Trichlormethansulfosäure.** Katalysator d. Zerfalls v. Diazoessigester i. Eisessig; Acidität. A. Hantzsch, W. Langbein, **204**, 193.
- Trimethylmethan.** Einw. a. BCl_3 . E. Wiberg, W. Sütterlin, **202**, 37.

U

- Überführung** d. Ionen v. Silicatgläsern; Vers. z. Nachweis. R. Schwarz, J. Halberstadt, **203**, 365.
- Ultramarin.** Bez. z. Sulfid-Permutit. E. Gruner, **204**, 247.
- Umwandlungspunkt** v. Zirkon. R. Vogel, W. Tonn, **202**, 292.
- Uran-6-fluorid.** Darst. A. v. Grosse, **204**, 184.
- 3-Uran-1-Zink-1-Natrium-6-oxo-9-acetat-6-Hydrat (U^{VI}).** Anwendg. z. maß-analyt. Best. v. Na m. MnO_4' . H. Gall, K. H. Heinig, **202**, 154.

V

- Volumenometer** z. Best. d. Dichte kleiner Stoffmengen. A. Sapper, **203**, 307.

W

- Wärmeinhalt** v. Silber u. Silberbromid. A. Eucken, K. Clusius, H. Woitinek, **203**, 39.
- Wärmetönung** d. Ablösung b. Rkk. zw. festen Stoffen. W. Jander, E. Hoffmann, **202**, 135.
- d. Auflsg. v. Germanium-2-oxyd. R. Schwarz, E. Huf, **203**, 188.
- d. Bldg. v. Bariumsilicaten. G. Grube, R. Trucksess, **203**, 75.
- d. Bldg. v. 3-Calcium-2-phosphid. H. H. Franck, H. Földner, **204**, 97.
- d. Bldg. v. Hydraten d. SiO_2 u. SnO_2 . A. Simon, P. Rath, **202**, 200.
- d. Bldg. v. Lithiumhalogenid-Aminverbb. A. Simon, H. Kimmerle, **202**, 385.
- d. Bldg. d. Nitride v. Al, Be, Li, Mg. B. Neumann, C. Kröger, H. Haebler, **204**, 81.
- d. Bldg. v. Nitriden d. Mn, Cr, Mg, Al, Fe i. Ggw. v. Li_3N . B. Neumann, C. Kröger, H. Haebler, **204**, 81.
- d. Reduktion v. Calcium-1-ortho-phosphat zu Phosphid. H. H. Franck, H. Földner, **204**, 97.
- d. Verdampfung v. Brom-5-fluorid. O. Ruff, W. Menzel, **202**, 49.
- Wasser.** Abgabe u. Aufnahme durch Permutite. E. Gruner, E. Hirsch, **204**, 321.
- Einw. a. Brom-5-fluorid. O. Ruff, W. Menzel, **202**, 49.
- Einw. a. chlorierte Borsäureester. E. Wiberg, W. Sütterlin, **202**, 1.
- Wasserstoff.** Einfl. a. d. elektr. u. chem. Vorgänge an H-beladenen Metalloberflächen. R. Suhrmann, **203**, 235.
- Wasserstoff-per-oxyd.** Einw. a. Eisen-4-carbonyl-2-hydrid. W. Hieber, F. Leutert, **204**, 145.
- Einw. a. Eisen-4-carbonyl-2-hydrid. W. Hieber, H. Vetter, H. Kaufmann, **204**, 165.
- Einw. a. Molybdatlsgg., Darst. v. Per-Molybdaten. K. Gleu, **204**, 67.
- Katalyse d. Zerfalls durch Platinmohr; Einfl. v. Temp., OH' , H' usw. A. Sieverts, H. Brüning, **204**, 291.
- Wismut.** Sdp. b. Atm.-druck; Siedelinien d. bin. Legg. m. Pb u. Sb. W. Leitgeb, **202**, 305.
- Wismut-3-bromid.** Darst., D., Smp. W. Biltz, A. Sapper, **203**, 277.
- Wismut-3-chlorid.** Darst., D., Smp. W. Biltz, A. Sapper, **203**, 277.
- Wismut-3-jodid.** Darst., D. W. Biltz, A. Sapper, **203**, 277.

- Wolfram.** Cementierung m. CH_4 ; Gleichgew., het., zw. CH_4 u. W (W-carbid).
R. Schenck, F. Kurzen, H. Wesselkock, **203**, 159.
Wolfram-1-carbid. Bldg. a. CH_4 u. W.; Gleichgew., het., m. $\text{CH}_4 + \text{H}_2$.
R. Schenck, F. Kurzen, H. Wesselkock, **203**, 159.
5-Wolfram-2-carbid. Bldg. a. W u. CH_4 ; Gleichgew., het., m. $\text{CH}_4 + \text{H}_2$.
R. Schenck, F. Kurzen, H. Wesselkock, **203**, 159.
Wolfram-3-oxyd. Einfl. a. d. Rk. zw. CaCO_3 u. MoO_3 . W. Jander, E. Hoffmann,
202, 135.

X

- 1,4-Xylolselenonsäure.** Leitverm., el., i. Eisessig; Acidität. A. Hantzsch,
W. Langbein, **204**, 193.

Z

- Zähigkeit.** Bez. z. anderen Konstanten. W. Herz, **203**, 271.
— v. Silber u. Silber-Kupferlegg. i. fl. Zustand. W. Radecker, F. Sauerwald,
203, 156.
— v. Tonsuspensionen. A. Lottermoser, E. Schmidl, **203**, 129.
Zerreißfestigkeit v. Platin-Iridiumlegg. W. A. Nemilow, **204**, 41.
Zink. Best., elektroanalyt., m. rot. Quecksilberkathode. P. S. Tutundi,
202, 297.
— Sdp. b. Atm.-druck; Siedelinien d. bin. Legg. m. Cd, Al, Pb, Cu, Sb, Mg.
W. Leitgeb, **202**, 305.
Zink-2-aluminat. Bestandteil keram. Farbkörper; Rntgendigramm.
O. Krause, W. Thiel, **203**, 120.
Zink-2-Ammonium-2-sulfat-6-Hydrat. Lösl. A. Benrath, **202**, 161.
Zink-1-per-molybdat-4-Ammoniak, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{MoO}_8$. Darst., Verh. K. Gleu,
204, 67.
Zink-Natriumsilicatgläser. Ber. d. D. W. Biltz, F. Weibke, **203**, 345.
Zink-1-meta-silicat. D., Molarraum. W. Biltz, A. Lemke, **203**, 330.
2-Zink-1-ortho-silicat. D. d. Glases. W. Biltz, F. Weibke, **203**, 345.
— D., Molarraum. W. Biltz, A. Lemke, **203**, 330.
Zinksulfat. Lösl.-gleichgew. s. Hydrate i. Syst. $\text{ZnSO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$.
A. Benrath, **202**, 161.
— Lösl.-gleichgew. i. Syst. $\text{ZnSO}_4-\text{Ti}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$. A. Benrath, **202**, 161.
Zinksulfat-1-Hydrat. Lösl.; Lösl.-gleichgew. i. Syst. $\text{ZnSO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$.
A. Benrath, **202**, 161.
Zink-2-Thallium-2-sulfat-6-Hydrat. Lösl. A. Benrath, **202**, 161.
Zink-2thionat-6-Hydrat. Zerfall b. Erhitzen. G. Tammann, W. Boehme,
204, 143.
Zinn. Legg., bin., m. Kupfer; Rkk. m. CaO i. Ggw. v. O_2 unter Bldg. v. Ca-
stannat; Rk. m. SiO_2 . J. A. Hedvall, F. Ilander, **203**, 373.
Zinn-4-bromid. D., Darst., Smp. W. Biltz, A. Sapper, **203**, 277.
Zinn-4-chlorid. D., Kp. W. Biltz, A. Sapper, **203**, 277.
Zinnfolie. Nichtmetallische Häutchen als Rückstand ihrer Auflösung.
A. Kutzelnigg, **202**, 418.
Zinn-4-hydroxyd s. auch Zinnsäure.
Zinn-4-jodid. D., Darst., Smp. W. Biltz, A. Sapper, **203**, 277.
Zinn-2-oxyd. Hydrate, Darst. aus Stannat, Abbau. A. Simon, P. Rath, **202**, 200.
— s. auch Zinnsäure.
Meta-Zinnsäure. Darst. durch Abbau; Bldgs.-wärme. A. Simon, P. Rath,
202, 200.
Meta-Zinnsäure-2-Hydrat. Darst. a. Stannat, Abbau, Bldgs.-wärme. A. Simon,
P. Rath, **202**, 200.
Zirkonium. Polymorphie, Uwp. R. Vogel, W. Tonn, **202**, 292.
Zirkonium-4-chlorid. D. A. Sapper, **203**, 307.
Zirkonium-2-oxyd. Smp. P. Clausen, **204**, 33.
Zustandsdiagramm d. Chrom-Kohlenstoff- u. d. Cr-Fe-C-legg. E. Friemann,
F. Sauerwald, A. Wintrich, **203**, 64.
— i. Syst. Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff. E. Jänecke, **204**, 257.

- N. N. RÂY: Fluorberyllate und ihre Analogien mit Sulfaten. (20. Februar 1932.)
 P. FEDOTIEFF und K. TIMOFEEFF: Schmelzdiagramme der Systeme $KF-AlF_3$ und $LiF-AlF_3$. (23. Februar 1932.)
 H. FUNK, J. SCHORMÜLLER und W. HEUSINGER: Über die Einwirkung von wasserfreiem Aluminiumchlorid (Bromid) auf einige aliphatische Alkohole und auf Aceton. (24. Februar 1932.)
 H. BENRATH: Die Polythermen der ternären Systeme: $CuCl_2-(LiCl)_2-H_2O$ und $NiCl_2-(LiCl)_2-H_2O$. (28. Februar 1932.)
 E. ABEL, J. ADLER, F. HALLA und O. REDLICH: Über die Kristallstrukturen der im System $Sb-Cd$ auftretenden Verbindungen. (Bemerkungen zur gleichnamigen Arbeit von M. Chikasliye und T. Yamamoto.) (28. Februar 1932.)
 S. TAMARU und H. SAKURAI: Beiträge zur Katalyse der Reaktion zwischen festen Stoffen. Dritte Mitteilung. Katalytische Bildung der Stannate aus Strontiumoxyd und Zinnoxid. (3. März 1932.)
 H. v. WARTENBERG und H. SCHMITZA: Die Bildungswärme des Fluorwasserstoffs. (11. März 1932.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

**Der Verlag bittet die Herren Autoren,
 ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzufassen.**

Die Manuskripte sind an

Herrn Prof. Dr. G. Tammann, Göttingen, Schillerstr. 26
 einzusenden.

Es wird gebeten, die Manuskriptblätter nur auf einer Seite zu beschreiben. Die Drucklegung und Veröffentlichung der Arbeiten erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufes.

Figuren. Alle Vorlagen zu den Kurven sind gesondert vom Text auf glattem Papier möglichst mit hellblauem Millimeternetz (Koordinatenpapier) einzureichen (Kurven und Koordinatenlinien am besten mit Tusche ausgezogen, Beschriftung nur mit Bleistift eingetragen). Die Vorlagen sind zweckmäßigerweise in einfacher bis doppelter Größe (doppelte Länge der Koordinaten), in der die Wiedergabe in der Zeitschrift gewünscht wird, auszuführen. Wenn die graphisch dargestellten experimentellen Bestimmungen Fehler haben, die höchstens ein Prozent des gemessenen Wertes ausmachen, so ist neben der graphischen Darstellung eine Wiedergabe der Messungen in Tabellenform nicht nötig. Zeichnungen von Apparaten müssen ebenfalls auf glattem Papier, aber ohne Millimeternetz geliefert werden. Jeder Figur (sowohl von Kurven, wie von Apparaten und Abbildungen) muß eine Unterschrift beigelegt sein, so daß die Figur unabhängig vom Text der Abhandlung wieder erkennbar ist.

Anmerkungen: Der Name des im Text genannten Autors ist zu wiederholen. Die Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie ist mit „Z. anorg. u. allgem. Chem.“ zu zitieren, nicht mit „diese Zeitschrift“.

Klischees. Wenn von seiten der Herren Autoren der Zeitschrift f. anorg. u. allg. Chemie für den Druck ihrer Arbeiten Klischees zur Verfügung gestellt werden, so sind dieselben direkt an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig C 1, Hohe Strasse 1,
 zu senden.

Sonderabzüge. Jedem Autor werden 50 Sonderabzüge mit Umschlag umsonst geliefert. Mehr gewünschte Sonderabzüge werden

bei einem Umfange bis zu $\frac{1}{2}$ Bogen mit je 15 Pfg.,

bei einem Umfange bis zu 1 Bogen mit je 20 Pfg.,

Umschlag mit je 5 Pfg. berechnet.

Anschrift des Verlages: Leopold Voss, Leipzig C 1, Salomonstr. 18b.

MAX PLANCK

Der Kausalbegriff in der Physik

26 Seiten. 1932. 8°.

Rm. 1.35

Der Verfasser nimmt in der ihm eigenen klaren Weise Stellung zu dem gegenwärtigen Streit über Bedeutung und Gültigkeit des Kausalgesetzes in der modernen Physik. Das Ergebnis seiner Ausführungen wird wesentlich zur Klärung des wichtigen Fragenkomplexes beitragen. Jeder Naturwissenschaftler sollte sich durch das Buch über das interessante und wichtige Thema unterrichten.

Das Weltbild der neuen Physik

3. u. 4. unveränderte Auflage. 52 Seiten. 1930. 8°.

Rm. 2.70

Zeitschrift für technische Physik: Eine überaus hohe Warte in der Beurteilung neu auftauchender Fragestellungen und Lösungsversuche und ein seltenes Vermögen, diese mit den älteren Lehrgebäuden zu verknüpfen und so zu Darstellungen zu gelangen, welche Altes und Neues umfassen, zeichnet die Planckschen Vorträge aus.

Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung

Fünfte, abermals umgearbeitete Auflage. XI, 221 Seiten mit 6 Abbildungen. 1923. 8°.

Geb. Rm. 8.40

Physikalische Zeitschrift: Kaum ein neueres Buch theoretischen Inhalts erfreut sich so großer Beliebtheit wie Plancks Theorie der Wärmestrahlung.

Physikalische Gesetzlichkeit im Lichte neuerer Forschung

Vortrag, gehalten am 14. Februar 1926 in den Akademischen Kursen in Düsseldorf. 48 Seiten. 1926. 8°.

Rm. 1.60

Zeitschrift für technische Physik: Möge sich kein Angehöriger oder Jünger unserer Wissenschaft den Genuß entgehen lassen, diesen Vortrag in einer Mußstunde an sich vorüberziehen zu lassen.

R. Swinne.

Neue Bahnen der physikalischen Erkenntnis

Rede, gehalten beim Antritt des Rektorats der Friedrich-Wilhelm-Universität Berlin am 15. Oktober 1913. Dritte Auflage. 28 Seiten. 1923. 8°.

Rm. 1.—

Zentralblatt für Biochemie und Biophysik: In kurzer, knapper Rede schildert der berühmte Physiker der Berliner Universität die Bedeutung der modernen Theorien der Physik, wobei er insbesondere das Relativitätsprinzip und die Quantenhypothese hervorhebt.

Die Entstehung und bisherige Entwicklung der Quantentheorie

Nobel-Vortrag, gehalten vor der Königl. Schwed. Akademie der Wissenschaften zu Stockholm am 2. Juni 1920. Zweite Auflage. 32 Seiten. 1922. 8°.

Rm. 1.—

Naturwissenschaftliche Wochenschrift: Wer sich über das Wesen und die Bedeutung der Quantentheorie zuverlässig orientieren will, wird den Abdruck des Planckschen Nobelvortrags ganz besonders begrüßen.

A. Becker.

Verlangen Sie bitte meinen ausführlichen Prospekt „Physik“ und „Technische Physik“

Die Preise der hier angezeigten Bücher, die die Jahreszahl 1931 oder eine frühere tragen, ermäßigen sich um 10 Prozent

Johann Ambrosius Barth / Verlag / Leipzig

Verantwortlich für den Anzeigenteil: Bernhard von Ammon, Leipzig C1, Salomonstr. 18b
Printed in Germany Metzger & Wittig, Leipzig

